

QUÍMICA ANALÍTICA

LICENCIATURA EN BIOQUÍMICA

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA

EJERCICIOS
DE
QUÍMICA ANALÍTICA
CON
RESOLUCIÓN

2004

JULIO BERBEJILLO
UNIDAD DE BIOQUÍMICA ANALÍTICA (CIN)

ÍNDICE

Repartido N° 1	3
Resolución Repartido N° 1	5
Repartido N° 2	9
Resolución Repartido N° 2	11
Repartido N° 3	15
Resolución Repartido N° 3	17
Repartido N° 4	25
Resolución Repartido N° 4	27
Repartido N° 5	40
Resolución Repartido N° 5	42
Repartido N° 6	50
Resolución Repartido N° 6	51
Repartido N° 7	58
Resolución Repartido N° 7	59
Repartido N° 8	63
Resolución Repartido N° 8	64
Repartido N° 9	69
Resolución Repartido N° 9	71
Repartido N° 10	75
Resolución Repartido N° 10	77

La Unidad de Bioquímica Analítica del Centro de Investigaciones Nucleares está integrada desde su creación en 2001 por Justo Laíz, responsable de la misma, Mariana Pereyra y quien suscribe, integrándose en 2003 Tamara Laube en remplazo de Verónica Nin.

Este trabajo constituye una recopilación de ejercicios de Química Analítica Cuantitativa, a los cuales se les ha adjuntado respuesta y resolución, de modo de facilitarle al estudiante el seguimiento práctico del curso. Es probable que contenga imperfecciones. Si se las encontrara o surgiera alguna sugerencia sobre el mismo, les agradecería que me lo comunicaran para así mejorarlo.

Finalmente, quiero agradecer especialmente a Verónica Nin y Mariana Pereyra. Este trabajo no hubiera sido posible sin el aporte significativo que ellas brindaron en el año 2001.

Julio Berbejillo
Agosto de 2004

REPARTIDO N° 1: Expresiones de concentración, estequiometría, ecuaciones redox

1. El volumen de una disolución acuosa se modifica a medida que cambia la temperatura. Así, la concentración de una disolución dada a determinada temperatura puede no ser correcta para la misma disolución a otra temperatura. ¿Qué expresiones de concentración serán independientes de la temperatura y cuáles dependientes de la misma?
2. Una disolución 4.0 M de hidróxido de sodio tiene una densidad de 1.20 g.mL⁻¹. Expresa su concentración en términos de porcentaje en masa.
PM (NaOH) = 39.996 g.mol⁻¹

Respuesta: 13,33 %.

3. El ácido bromhídrico concentrado (48.0 % (m/m)) posee una densidad de 1.50 g.mL⁻¹. ¿Qué volumen y qué masa del mismo deben utilizarse para preparar 500 mL de disolución 0.600 M?
PM (HBr) = 80.917 g.mol⁻¹

Respuesta: 33,72 mL ; 50,57 g.

4. ¿Cuál es la concentración formal (moles.L⁻¹) de cloruro de sodio cuando se disuelven en agua 32.0 g del mismo y se diluyen hasta 500 mL?
PM (NaCl) = 58,442 g.mol⁻¹

Respuesta: 1,095 F.

5. Toda disolución acuosa diluida tiene una densidad cercana a 1.00 g.mL⁻¹. Si la disolución contiene 1 ppm de soluto, exprese su concentración en: g.L⁻¹, µg.L⁻¹, µg.mL⁻¹, mg.L⁻¹.

Respuesta: 1 x 10⁻³ g.L⁻¹ ; 1000 µg.L⁻¹ ; 1 µg.mL⁻¹ ; 1 mg.L⁻¹.

6. Se recomienda que el agua potable contenga 1.6 ppm de fluoruro para prevenir la caries dental. ¿Cuántos gramos de fluoruro habrá en 1.00 x 10⁶ kg de agua potable? ¿Cuántos gramos de fluoruro de sodio contiene esta cantidad de fluoruro?
PM (NaF) = 41.987 g.mol⁻¹
PA (F) = 18.998 g.mol⁻¹

Respuesta: 1600 g ; 3536,12 g.

7. Un recipiente de ácido sulfúrico concentrado cuya etiqueta dice "H₂SO₄ 98,0 % (m/m)" tiene una concentración 18,0 M.
 - a. Calcule su concentración en g.L⁻¹.
 - b. ¿Cuántos mL de reactivo deben diluirse para obtener 1.00 L de disolución 1.00 M?
PM (H₂SO₄) = 98.076 g.mol⁻¹

Respuesta: 1765,37 g.L⁻¹ ; 55,56 mL.

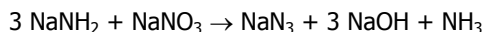
8. Dada la ecuación:



- a. Determine la masa de amida de sodio y de óxido de dinitrógeno que se requiere para preparar 5.00 g de azida de sodio.
- b. ¿Cuántos gramos de amoníaco se producen?
PM (NaNH₂) = 39.011 g.mol⁻¹
PM (N₂O) = 44.011 g.mol⁻¹
PM (NaN₃) = 65.007 g.mol⁻¹
PM (NH₃) = 17.030 g.mol⁻¹

Respuesta: 6,00 g de amida de sodio y 3,39 g de óxido de dinitrógeno ; 1,31 g de amoníaco.

9. Dada la ecuación:



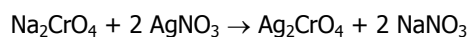
- ¿Cuántos gramos de azida de sodio pueden obtenerse a partir de la reacción de 3.50 g de amida de sodio y 3.50 g de nitrato de sodio?
- Si se obtienen 1.20 g de azida de sodio, ¿cuál es el porcentaje de rendimiento de la reacción?
PM (NaNO_3) = 84.992 g.mol⁻¹

Respuesta: 1,94 g ; 61,73 %.

10. ¿Qué masa de iodato de potasio se requiere para preparar 5.00 L de una disolución 0.10 M del mismo?
PM (KIO_3) = 213.999 g.mol⁻¹

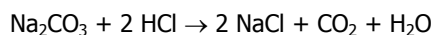
Respuesta: 107,00 g.

11. ¿Cuántos mL de disolución 0.500 M de nitrato de plata se necesitan para reaccionar con 35.0 mL de una disolución 0.750 M de cromato de sodio?
La ecuación para la reacción es:



Respuesta: 105 mL.

12. Dada la reacción:



- ¿Qué masa de carbonato de sodio se encuentra presente en una muestra impura del compuesto si se necesitan 35.0 mL de una disolución 0.250 M de ácido clorhídrico para hacerlo reaccionar?
- Si la muestra tenía una masa igual a 1.25 g: ¿qué porcentaje del material es carbonato de sodio?
PM (Na_2CO_3) = 105.986 g.mol⁻¹

Respuesta: 0,46 g ; 37,10 %.

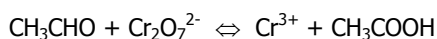
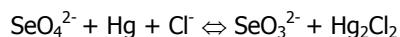
13. ¿Cuáles serían las normalidades de las siguientes disoluciones: ácido clorhídrico 6.00M, ácido sulfúrico 6.00 M y ácido fosfórico 6.00 M, si estos ácidos reaccionaran cediendo todos sus iones hidrógeno?

Respuesta: 6 N ; 12 N ; 18 N.

14. El ácido cítrico tiene una fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Una masa de 0.571 g del mismo requiere 42.5 mL de una disolución 0.210 N de hidróxido de sodio para su neutralización completa.
- ¿Cuál es la masa equivalente del ácido cítrico?
 - ¿Cuántos hidrógenos ácidos tiene el ácido cítrico?
PM ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) = 192.122 g.mol⁻¹

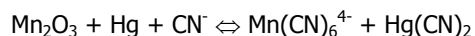
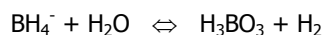
Respuesta: 63,98 g.eq⁻¹ ; 3.

15. Balancee las siguientes ecuaciones en medio ácido por el método de ión - electrón:



Respuesta: $2 \text{H}^+ + \text{SeO}_4^{2-} + 2 \text{Hg} + 2 \text{Cl}^- \Leftrightarrow \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

16. Balancee las siguientes ecuaciones en medio básico por el método del ión - electrón:



Respuesta: $3 \text{CH}_3\text{CHO} + 8 \text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \Leftrightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{CH}_3\text{COOH}$

REPARTIDO N° 1: Expresiones de concentración, estequiometría, ecuaciones redox - RESOLUCIÓN

1.

$$\text{Concentraciones independientes de } T \left\{ \begin{array}{l} \text{molalidad} = \frac{\text{moles soluto}}{\text{masa disolvente (kg)}} \\ \% \frac{m}{m} = \frac{\text{masa soluto}}{\text{masa disolución}} \cdot 100 \\ X_a = \frac{\text{moles a}}{\text{moles totales de disolución}} \\ \text{ppm} = \frac{\text{"partes" de soluto}}{10^6 \text{ "partes" de disolución}} \\ \text{ppb} = \frac{\text{"partes" de soluto}}{10^9 \text{ "partes" de disolución}} \end{array} \right.$$

$$\text{Concentraciones dependientes de } T \left\{ \begin{array}{l} \text{Molaridad} = \frac{\text{moles soluto}}{V \text{ disolución (L)}} \\ \text{Normalidad} = \frac{\text{equivalentes soluto}}{V \text{ disolución (L)}} \\ \text{Formalidad} = \frac{\text{moles soluto}}{V \text{ disolución (L)}} \\ \% \frac{V}{V} = \frac{V \text{ soluto}}{V \text{ disolución}} \cdot 100 \\ \% \frac{m}{V} = \frac{\text{masa soluto}}{V \text{ disolución}} \cdot 100 \end{array} \right.$$

2. 4 moles de NaOH ---- 1 L de disolución

159,984 g (4 moles · 39,996 g·mol⁻¹) de NaOH ---- 1 L de disolución

1 mL de disolución tiene una masa igual a 1,20 g ⇒ 1000 mL (1L) tendrán 1200 g de masa.

$$\% \frac{m}{m} = \frac{\text{masa soluto}}{\text{masa disolución}} \cdot 100 = \frac{159,984 \text{ g de NaOH}}{1200 \text{ g de disolución}} \cdot 100 = 13,33 \%$$

3.

a) 0,600 moles de HBr ---- 1 L de disolución ⇒ en 0,500 L habrá 0,300 moles de HBr

masa de HBr = 0,300 · 80,917 g·mol⁻¹ = 24,2751 g de HBr en 0,500 L de disolución

$$\begin{array}{l} 48 \text{ g de HBr} \text{ ---- } 100 \text{ g de disolución} \\ 24,2751 \text{ g} \text{ ---- } x \end{array} \quad x = 50,573125 \text{ g de disolución de HBr concentrado.}$$

b)

$$\begin{array}{l} 1,50 \text{ g} \text{ ---- } 1 \text{ mL de disolución} \\ 50,573125 \text{ g} \text{ ---- } x \end{array} \quad x = 33,715417 \text{ mL de disolución de HBr concentrado.}$$

4. En el caso de la sal cloruro de sodio, cuando se produce una disolución diluyendo un mol de la misma en 1 L de agua, la concentración formal es 1 mol·L⁻¹. Sin embargo, la concentración real de cloruro de sodio es prácticamente nula, puesto que es un electrolito fuerte. La Formalidad se refiere por tanto a la cantidad de sustancia disuelta sin tener en cuenta la composición real de la disolución.

$$\text{Formalidad} = \frac{\text{moles}_{\text{solute}}}{V_{\text{disolución (L)}}} = \frac{32,0 \text{ g de NaCl}}{58,442 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,500 \text{ L}} = 1,095 \text{ F}$$

5. 1 parte de soluto en 1×10^6 partes de disolución

1 g de soluto en 1×10^6 g de disolución

1 g de soluto en 1×10^6 mL de disolución ($\rho = 1,00 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

1 g de soluto en 1×10^3 L de disolución \Rightarrow en 1 L de disolución habrá 1×10^{-3} g de soluto

$$\Rightarrow \boxed{1 \text{ ppm: } 1 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ g} & \text{---} & 1 \times 10^6 \mu\text{g} \\ 1 \times 10^{-3} \text{ g} & \text{---} & x \end{array} \quad x = 1000 \mu\text{g}$$

$$\Rightarrow \boxed{1 \text{ ppm: } 1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$\Rightarrow \boxed{1 \text{ ppm: } 1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}}$$

$$\Rightarrow \boxed{1 \text{ ppm: } 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}$$

6. 1,6 g de fluoruro en 1×10^6 g de disolución es la recomendación para agua potable.

En $1,00 \times 10^9$ g de agua habrá 1600 g de fluoruro.

$$\text{moles}_{\text{F}^-} = \frac{1600 \text{ g}}{18,998 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 84,219392 \text{ moles que corresponden a los mismos moles de NaF}$$

$$\Rightarrow \text{masa de NaF} = 84,219392 \text{ moles} \cdot 41,987 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3536,12 \text{ g}$$

7.

- a) 18 moles de H_2SO_4 en 1 L de disolución

1765,37 g ($18 \text{ moles} \cdot 98,076 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) en 1 L de disolución

$$\text{b) } V_i = \frac{M_f \cdot V_f}{M_i} = \frac{1,00 \text{ M} \cdot 1000 \text{ mL}}{18,0 \text{ M}} = 55,56 \text{ mL}$$

8.

- a) $\begin{array}{ccc} 65,007 \text{ g} & \text{---} & 1 \text{ mol de NaN}_3 \\ 5 \text{ g} & \text{---} & x \end{array} \quad x = 0,0769147 \text{ moles de NaN}_3$

1 mol de NaN_3 se produce a partir de 1 mol de N_2O

1 mol de NaN_3 se produce a partir de 2 moles de NaNH_2

\Rightarrow Se requieren 6,00 g de NaNH_2 ($2 \cdot 0,0769147 \text{ moles} \cdot 39,011 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) y 3,39 g de N_2O ($0,0769147 \text{ moles} \cdot 44,011 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

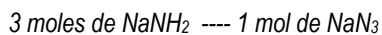
- b) masa de $\text{NH}_3 = 0,0769147 \text{ moles} \cdot 17,030 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,31 \text{ g}$

9.

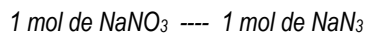
$$\frac{3,50 \text{ g de NaNH}_2}{39,011 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0897182 \text{ moles}$$

a)

$$\frac{3,50 \text{ g de NaNO}_3}{84,992 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0411803 \text{ moles}$$



$$0,0897182 \text{ moles ---- } x \quad x = 0,029906 \text{ moles NaN}_3$$



$$0,0411803 \text{ moles ---- } x \quad x = 0,0411803 \text{ moles NaN}_3$$

El reactivo limitante es aquel que limita la cantidad de producto formado, por lo tanto en este caso el compuesto amida de sodio es el RL.

$$\text{masa de NaN}_3 = 0,029906 \text{ moles} \cdot 65,007 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,9440993 \text{ g}$$

$$b) \quad \% \text{ rendimiento} = \frac{\text{masa experimental}}{\text{masa calculada teóricamente}} \cdot 100 = \frac{1,20 \text{ g}}{1,9440993 \text{ g}} \cdot 100 = 61,73 \%$$

$$10. \text{ masa de KIO}_3 = 0,10 \text{ M} \cdot 213,999 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 5,00 \text{ L} = 107 \text{ g}$$

$$11. \quad 1 \text{ mol de Na}_2\text{CrO}_4 \text{ reacciona con 2 moles de AgNO}_3$$

$$0,02625 \text{ moles de Na}_2\text{CrO}_4 (0,750 \text{ M} \cdot 35,0 \times 10^{-3} \text{ L}) \text{ reaccionan con } x \text{ moles de AgNO}_3$$

$$\Rightarrow x = 0,0525 \text{ moles de AgNO}_3$$

$$V = \frac{\text{moles AgNO}_3}{M_{\text{disolución}}} = \frac{0,0525 \text{ moles}}{0,500 \text{ M}} = 0,105 \text{ L} \Rightarrow 105 \text{ mL de AgNO}_3$$

12.

$$a) \quad 2 \text{ moles de HCl reaccionan con 1 mol de Na}_2\text{CO}_3$$

$$0,00875 \text{ moles de HCl } (0,250 \text{ M} \cdot 35,0 \times 10^{-3} \text{ L}) \text{ reaccionan con } x \text{ mol de Na}_2\text{CO}_3$$

$$\Rightarrow x = 0,004375 \text{ moles de Na}_2\text{CO}_3$$

$$\Rightarrow 0,4636887 \text{ g de Na}_2\text{CO}_3 (0,004375 \text{ moles} \cdot 105,986 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$b) \quad \% \frac{m}{m} = \frac{\text{masa soluto}}{\text{masa disolución}} \cdot 100 = \frac{0,4636887 \text{ g}}{1,25 \text{ g}} \cdot 100 = 37,10 \%$$

13.

$$\begin{aligned} \text{Normalidad} &= \frac{\text{equivalentes}_{\text{solute}}}{V_{\text{disolución}} (\text{L})} \\ &= \frac{\text{masa}_{\text{solute}}}{PE_{\text{solute}} \cdot V_{\text{disolución}} (\text{L})} \\ &= \frac{\text{masa}_{\text{solute}}}{\frac{PM_{\text{solute}}}{i} V_{\text{disolución}} (\text{L})} \\ &= M \cdot i \end{aligned}$$

El parámetro “*i*” representa en las reacciones ácido – base los equivalentes de iones hidrógeno (H^+) que cede o acepta un mol de ácido o base, respectivamente.

El parámetro “*i*” representa en las reacciones redox los equivalentes de electrones que cede o acepta un mol de agente reductor u oxidante, respectivamente.

Por lo tanto:

N de $HCl = 6 N$ (1 mol de HCl cede 1 equivalente de H^+)

N de $H_2SO_4 = 12 N$ (1 mol de H_2SO_4 cede 2 equivalentes de H^+)

N de $H_3PO_4 = 18 N$ (1 mol de H_3PO_4 cede 3 equivalentes de H^+)

14.

a) equivalentes de $NaOH =$ equivalentes de ácido cítrico $= 0,210 N \cdot 0,0425 L = 8,925 \times 10^{-3} eq$

$$equivalentes_{C_6H_8O_7} = \frac{masa_{C_6H_8O_7}}{PE_{C_6H_8O_7}}$$

$$PE_{C_6H_8O_7} = \frac{masa_{C_6H_8O_7}}{equivalentes_{C_6H_8O_7}} = \frac{0,571 g}{8,925 \cdot 10^{-3} eq} = 63,98 g \cdot eq^{-1}$$

b)

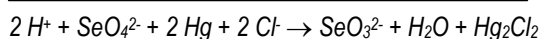
$$PE_{C_6H_8O_7} = \frac{PM_{C_6H_8O_7}}{i}$$

$$i = \frac{PM_{C_6H_8O_7}}{PE_{C_6H_8O_7}} = \frac{192,122 g \cdot mol^{-1}}{63,98 g \cdot eq^{-1}} = 3 eq \cdot mol^{-1}$$

15.

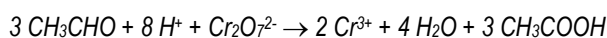
a) $2 H^+ + 2 e^- + SeO_4^{2-} \rightarrow SeO_3^{2-} + H_2O$

$2 Hg + 2 Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2 e^-$



b) $(CH_3CHO + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2 H^+ + 2 e^-) \times 3$

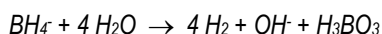
$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$



16.

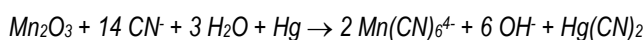
a) $BH_4^- + 7 OH^- \rightarrow H_3BO_3 + 4 H_2O + 8 e^-$

$(2 H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 + 2 OH^-) \times 4$



b) $Mn_2O_3 + 12 CN^- + 3 H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 Mn(CN)_6^{4-} + 6 OH^-$

$Hg + 2 CN^- \rightarrow Hg(CN)_2 + 2 e^-$



REPARTIDO N° 2: Cifras significativas, propagación de errores y tratamiento estadístico de resultados

1. Redondee cada número a la cantidad de cifras significativas que se indica.

- | | |
|------------|----------|
| a) 1,2367 | a 4 c. s |
| b) 1,2384 | a 4 c. s |
| c) 0,1352 | a 3 c. s |
| d) 2,051 | a 2 c. s |
| e) 2,0050 | a 3 c. s |
| f) 2,0150 | a 3 c. s |
| g) 2,00501 | a 3 c. s |

Respuesta: 1,237 ; 1,238 ; 0,135 ; 2,1 ; 2,00 ; 2,02 ; 2,01.

2. Escriba cada respuesta con la cantidad correcta de cifras significativas.

- a) $1,021 + 2,69 = 3,711$
 b) $12,3 - 1,63 = 10,67$
 c) $4,34 \times 9,2 = 39,928$
 d) $0,0602 / (2,113 \times 10^4) = 2,84903 \times 10^{-6}$

Respuesta: 3,71 ; 10,7 ; 40 ; $2,85 \times 10^{-6}$.

3. Empleando la cantidad correcta de cifras significativas, calcule la masa molar de:

- a) cloruro de bario
 b) $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_2$

PA Ba = 137,327 g.mol⁻¹ PA H = 1,00794 g.mol⁻¹
 PA Cl = 35,4527 g.mol⁻¹ PA O = 15,9994 g.mol⁻¹
 PA C = 12,011 g.mol⁻¹ PA N = 14,00674 g.mol⁻¹

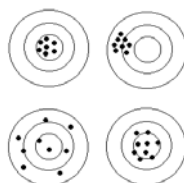
Respuesta: 208,232 ; 560,604.

4. Escriba de nuevo el número 3,12356 ($\pm 0,16789 \%$) en la forma (a) número (\pm incertidumbre absoluta) y (b) número (\pm incertidumbre relativa porcentual). Emplee una cantidad razonable de cifras en cada expresión.

Respuesta: 3,124 ($\pm 0,005$) ; 3,124 ($\pm 0,2 \%$).

5. Cada blanco en la figura muestra dónde se clavó una serie de dardos. Asocie la letra que corresponde a cada blanco con las descripciones que siguen:

- a) exacto y preciso
 b) exacto y no preciso
 c) preciso y no exacto
 d) ni preciso ni exacto



6. Halle la incertidumbre absoluta y la incertidumbre relativa porcentual para cada cálculo. Expresé los resultados con una cantidad razonable de cifras significativas.

- a) $6,2 (\pm 0,2) - 4,1 (\pm 0,1) = ?$
 b) $9,43 (\pm 0,05) \times 0,016 (\pm 0,001) = ?$

Respuesta: 2,1 ($\pm 0,2$) , 2,1 ($\pm 11 \%$) ; 0,151 ($\pm 0,009$) , 0,151 ($\pm 6 \%$).

7. Escriba cada resultado con la cantidad correcta de cifras significativas:

- a) $1,0 + 2,1 + 3,4 + 5,8 = 12,3000$
- b) $106,9 - 31,4 = 75,5000$
- c) $107,868 - (2,113 \times 10^2) + (5,623 \times 10^3) = 5519,568$
- d) $(26,14 / 37,62) \times 4,38 = 3,043413$
- e) $(26,14 / 37,62 \times 10^8) \times (4,38 \times 10^{-2}) = 3,043413 \times 10^{-10}$
- f) $(26,14 / 3,38) + 4,2 = 11,9337$

Respuesta: 12,3 ; 75,5 ; 5520 ; 3,04 ; $3,04 \times 10^{-10}$; 11,9.

8. Determine la incertidumbre absoluta y la incertidumbre relativa porcentual para cada cálculo. Exprese los resultados con una cantidad razonable de cifras significativas.

- a) $9,23 (\pm 0,03) + 4,21 (\pm 0,02) - 3,26 (\pm 0,06) = ?$
- b) $91,3 (\pm 0,1) \times 40,3 (\pm 0,2) / 21,1 (\pm 0,2) = ?$
- c) $[4,97 (\pm 0,05) - 1,86 (\pm 0,01)] / 21,1 (\pm 0,2) = ?$
- d) $2,0164 (\pm 0,0008) + 1,233 (\pm 0,002) + 4,61 (\pm 0,01) = ?$
- e) $2,0164 (\pm 0,0008) \times 10^3 + 1,233 (\pm 0,002) \times 10^2 + 4,61 (\pm 0,01) \times 10^1 = ?$

Respuesta: $10,18 (\pm 0,07)$, $10,18 (\pm 0,7 \%)$; $174 (\pm 2)$, $174 (\pm 1 \%)$; $0,147 (\pm 0,003)$, $0,147 (\pm 2 \%)$; $7,86 (\pm 0,01)$, $7,86 (\pm 0,1 \%)$; $2185,8 (\pm 0,8)$, $2185,8 (\pm 0,04 \%)$.

9.

- a) Demuestre que la masa molar del cloruro de sodio es $58,4425 (\pm 0,0009) \text{ g.mol}^{-1}$.
- b) Para preparar una disolución de cloruro de sodio, se tomó una masa de $2,634 (\pm 0,002) \text{ g}$ y se disolvió en un matraz aforado de $100,00 (\pm 0,08) \text{ mL}$. Exprese la molaridad de la disolución resultante y su incertidumbre con la cantidad correcta de cifras significativas.

PA (Na) = $22,989768 (\pm 0,000006) \text{ g.mol}^{-1}$.

PA (Cl) = $35,4527 (\pm 0,0009) \text{ g.mol}^{-1}$.

Respuesta: $0,4507 (\pm 0,0005) \text{ M}$; $0,4507 (\pm 0,1 \%) \text{ M}$.

10. Mediante el test Q , decida si el valor 216 debe descartarse del conjunto de resultados 192, 216, 202, 195, 204.

Respuesta: No debe descartarse.

11. Empleando el método de mínimos cuadrados se calculó la ecuación de la mejor recta a partir de los puntos: $(3,0 ; -3,87 \times 10^4)$, $(10,0 ; -12,99 \times 10^4)$, $(20,0 ; -25,93 \times 10^4)$, $(30,0 ; -38,89 \times 10^4)$, $(40,0 ; -51,96 \times 10^4)$.

Los resultados son: $m = -1,29872 \times 10^4$, $b = 256,695$, $\sigma_m = 13,190$, $\sigma_b = 323,57$. Exprese la pendiente y la ordenada en el origen y sus incertidumbres con la cantidad correcta de cifras significativas.

Respuesta: $y = [-12987 (\pm 13)]x + 257 (\pm 324)$

12. Empleando el test Q , determine el número n más grande que podría conservarse en el conjunto 63, 65, 68, 72, n .

Respuesta: 88.

13. Aplique el método de mínimos cuadrados para calcular la ecuación de la mejor recta que pase por los puntos: $(1 ; 3)$, $(3 ; 2)$, $(5 ; 0)$.

Exprese su respuesta en la forma $y = [m (\pm \sigma_m)]x + [b (\pm \sigma_b)]$, con la cantidad correcta de cifras significativas.

Respuesta: $y = [-0,8 (\pm 0,1)]x + 3,9 (\pm 0,5)$

REPARTIDO N° 2: Cifras significativas, propagación de errores y tratamiento estadístico de resultados - RESOLUCIÓN

1.

- a) 1,237
- b) 1,238
- c) 0,135
- d) 2,1
- e) 2,00
- f) 2,02
- g) 2,01

2.

- a) $1,021 + 2,69 = 3,711 \Rightarrow 3,71$
- b) $12,3 - 1,63 = 10,67 \Rightarrow 10,7$
- c) $4,34 \times 9,2 = 39,928 \Rightarrow 40$
- d) $0,0602 / (2,113 \times 10^4) = 2,84903 \times 10^{-6} \Rightarrow 2,85 \times 10^{-6}$

3.

- a) $\text{BaCl}_2 \quad PM = 137,327 + 2(35,4527) = 208,2324 \Rightarrow 208,232 \text{ g.mol}^{-1}$
- b) $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_2 \quad PM = 372,341 + 32,25408 + 127,9952 + 28,01348 = 560,60376 \Rightarrow 560,604 \text{ g.mol}^{-1}$

4.

$$a) \quad i.r. \% = \frac{i.a.}{medida} \cdot 100 \Leftrightarrow i.a. = \frac{i.r. \% \cdot medida}{100} = \frac{0,16789 \cdot 3,12356}{100} = 5,24 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow 3,124 (\pm 0,005)$$

- b) $3,124 (\pm 0,2\%)$

5.



- e) exacto y preciso
- f) exacto y no preciso
- g) preciso y no exacto
- h) ni preciso ni exacto



6.

$$a) \quad i.a._{\text{resultado}} = \sqrt{(0,2)^2 + (0,1)^2} = 0,2236 \quad i.r. \%_{\text{resultado}} = \frac{0,2236 \cdot 100}{2,1} = 10,647619 \%$$

$$\Rightarrow 2,1 (\pm 0,2)$$

$$\Rightarrow 2,1 (\pm 11 \%)$$

b)

$$\left. \begin{aligned} i.r. \%_1 &= \frac{0,05 \cdot 100}{9,43} = 0,5302226 \\ i.r. \%_2 &= \frac{0,001 \cdot 100}{0,016} = 6,25 \end{aligned} \right\} i.r. \%_{\text{resultado}} = \sqrt{(0,5302226)^2 + (6,25)^2} = 6,2724506 \%$$

$$i.a. = \frac{i.r. \% \cdot medida}{100} = \frac{6,2724506 \cdot 0,15088}{100} = 0,0094638734$$

$$\Rightarrow 0,151 (\pm 0,009)$$

$$\Rightarrow 0,151 (\pm 6 \%)$$

7.

$$a) 1,0 + 2,1 + 3,4 + 5,8 = 12,3000 \Rightarrow 12,3$$

$$b) 106,9 - 31,4 = 75,5000 \Rightarrow 75,5$$

$$c) 107,868 - (2,113 \times 10^2) + (5,623 \times 10^3) = 5519,568 \Rightarrow 107,868 + 211,3 + 5623 = 5520$$

$$d) (26,14 / 37,62) \times 4,38 = 3,043413 \Rightarrow 3,04$$

$$e) (26,14 / 37,62 \times 10^8) \times (4,38 \times 10^{-2}) = 3,043413 \times 10^{-10} \Rightarrow 3,04 \times 10^{-10}$$

$$f) (26,14 / 3,38) + 4,2 = 11,9337 \Rightarrow 11,9$$

8.

$$a) 9,23 (\pm 0,03) + 4,21 (\pm 0,02) - 3,26 (\pm 0,06) = ?$$

$$\left. \begin{aligned} i.a. &= \sqrt{(0,03)^2 + (0,02)^2 + (0,06)^2} = 0,07 \\ i.r. \% &= \frac{0,07 \cdot 100}{10,18} = 0,6876227 \% \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &10,18 (\pm 0,07) \\ &10,18 (\pm 0,7 \%) \end{aligned}$$

$$b) 91,3 (\pm 0,1) \times 40,3 (\pm 0,2) / 21,1 (\pm 0,2) = ?$$

$$\left. \begin{aligned} i.r. \%_1 &= \frac{0,1 \cdot 100}{91,3} = 0,109529 \\ i.r. \%_2 &= \frac{0,2 \cdot 100}{40,3} = 0,4962779 \\ i.r. \%_3 &= \frac{0,2 \cdot 100}{21,1} = 0,9478673 \end{aligned} \right\} i.r. \%_{\text{resultado}} = \sqrt{(i.r. \%_1)^2 + (i.r. \%_2)^2 + (i.r. \%_3)^2} = 1,0755188$$

$$i.a. = \frac{1,0755188 \cdot 174,37867}{100} = 1,8754754$$

$$\Rightarrow 174 (\pm 2)$$

$$\Rightarrow 174 (\pm 1 \%)$$

$$c) [4,97 (\pm 0,05) - 1,86 (\pm 0,01)] / 21,1 (\pm 0,2) = ?$$

$$i.a._{\text{numerador}} = \sqrt{(0,05)^2 + (0,01)^2} = 0,0509901$$

$$\frac{3,11 (\pm 0,05)}{21,1 (\pm 0,2)} \Rightarrow \left. \begin{aligned} i.r. \%_1 &= \frac{0,05 \cdot 100}{3,11} = 1,607717 \\ i.r. \%_2 &= \frac{0,2 \cdot 100}{21,1} = 0,9478673 \end{aligned} \right\} i.r. \%_{\text{resultado}} = \sqrt{(i.r. \%_1)^2 + (i.r. \%_2)^2} = 1,866335$$

$$i.a. = \frac{1,866335 \cdot 0,1473933}{100} = 0,002750854$$

$$\Rightarrow 0,147 (\pm 0,003)$$

$$\Rightarrow 0,147 (\pm 2 \%)$$

$$d) 2,0164 (\pm 0,0008) + 1,233 (\pm 0,002) + 4,61 (\pm 0,01) = ?$$

$$i.a. = \sqrt{(0,0008)^2 + (0,002)^2 + (0,01)^2} = 0,0102293$$

$$i.r. \% = \frac{0,0102293 \cdot 100}{7,8594} = 0,1301545 \%$$

$$\Rightarrow 7,86 (\pm 0,01)$$

$$\Rightarrow 7,86 (\pm 0,1 \%)$$

e) $[2,0164 (\pm 0,0008)] 10^3 + [1,233 (\pm 0,002)] 10^2 + [4,61 (\pm 0,01)] 10^1 = ?$

$$2016,4 (\pm 0,8) + 123,3 (\pm 0,2) + 46,1 (\pm 0,1) = 2185,8$$

$$i.a. = \sqrt{(0,8)^2 + (0,2)^2 + (0,1)^2} = 0,8306623$$

$$i.r. \% = \frac{0,8306623 \cdot 100}{2185,8} = 0,0380026 \%$$

$$\Rightarrow 2185,8 (\pm 0,8)$$

$$\Rightarrow 2185,8 (\pm 0,04 \%)$$

9.

a) $PM \text{ NaCl} = 22,989768 (\pm 0,000006) + 35,4527 (\pm 0,0009) = 58,4425 (\pm 0,0009) \text{ g.mol}^{-1}$

$$i.a. = \sqrt{(0,000006)^2 + (0,0009)^2} = 0,00090002$$

b) $M = \frac{2,634 (\pm 0,002) \text{ g}}{58,4425 (\pm 0,0009) \text{ g.mol}^{-1} \cdot 0,10000 (\pm 0,00008) \text{ L}} = 0,4506994 (\pm ?) \text{ M}$

$$i.r. \% = \sqrt{\left(\frac{0,002 \cdot 100}{2,634}\right)^2 + \left(\frac{0,0009 \cdot 100}{58,4425}\right)^2 + \left(\frac{0,00008 \cdot 100}{0,10000}\right)^2} = 0,1102968 \%$$

$$i.a. = \frac{0,1102968 \cdot 0,4506994}{100} = 0,00049710707$$

$$\Rightarrow 0,4507 (\pm 0,0005) \text{ M}$$

$$\Rightarrow 0,4507 (\pm 0,1 \%) \text{ M}$$

10.

Q (90 %)	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47
N° obs.	3	4	5	6	7	8

$$Q = \frac{\text{desvío}}{\text{amplitud}}$$

Si $Q_{\text{tabulado}} < Q_{\text{calculado}}$, el dato dudoso puede ser descartado con un nivel de confianza del 90 %

$$192, 195, 202, 204, 216 \Rightarrow Q_{\text{calculado}} = \frac{216 - 204}{216 - 192} = 0,5$$

Como $0,64 > 0,5 \Rightarrow$ no debe descartarse.

11. $y = [-12987 (\pm 13)] x + 257 (\pm 324)$

12. 63, 65, 68, 72, n .

$$Q_{\text{calculado}} = \frac{n - 72}{n - 63} = 0,64$$

$$n = 88$$

13. $\sigma_m^2 = \frac{\sigma_y^2 \cdot n}{D}$ $\sigma_b^2 = \frac{\sigma_y^2 \cdot \sum (x_i^2)}{D}$

$$\sigma_y^2 = \frac{\sum (d_i^2)}{n-2} \quad D = \sum (x_i^2) n - [\sum (x_i)]^2$$

x_i	y_i	x_i^2	$d_i (y_i - m x_i - b)$	d_i^2
1	3	1	-0,1666	0,02775556
3	2	9	0,3334	0,11115556
5	0	25	-0,1666	0,02775556
Σ	9	35		0,1666668

$$\sigma_y^2 = \frac{0,1666668}{3-2} = 0,1666668 \quad D = 35 \times 3 - 9^2 = 24$$

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{0,1666668 \cdot 35}{24}} = 0,4930068 \quad \sigma_m = \sqrt{\frac{0,1666668 \cdot 3}{24}} = 0,1443376$$

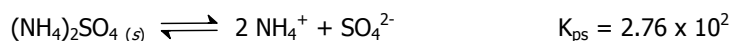
$$m = -0,75$$

$$b = 3,91666$$

$$\Rightarrow y = [-0,8 (\pm 0,1)] x + 3,9 (\pm 0,5)$$

REPARTIDO N° 3: Estudio Sistemático del Equilibrio Químico

- Identifique los ácidos de Brønsted-Lowry entre los reactivos de las siguientes reacciones:
 - $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{KCN} + \text{HI} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{KI}$
 - $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$
- Si las siguientes sustancias se disuelven en agua, ¿resultará la disolución ácida, básica o neutra?
 - Na^+Br^-
 - $\text{Na}^+\text{CH}_3\text{COO}^-$
 - NH_4^+Cl^-
 - K_3PO_4
 - $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$
- Calcule la masa de iodato de bario que puede disolverse en 500 mL de agua a 25 °C.
 $K_{ps}(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = 1.57 \times 10^{-9}$ $\text{PM}(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = 487.13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Respuesta: 0,178 g.
- Cuando el sulfato de amonio se disuelve, tanto el anión como el catión experimentan reacciones ácido base en el agua:



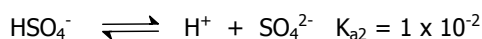
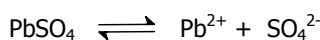
- Plantee un balance de carga eléctrica para este sistema.
- Formule un balance de masa para este sistema.
- Halle la concentración de $\text{NH}_3(\text{ac})$ si el valor de pH se fija en 9.25.

Respuesta: 6,58 M.

- El fluoruro de calcio en disolución acuosa presenta una constante de solubilidad, K_{ps} , de 3.9×10^{-11} . El ión fluoruro disuelto se comporta como una base débil, cuya $K_b = 1.5 \times 10^{-11}$. Calcule la molaridad del ión calcio si se trabajara a pH 3.00.

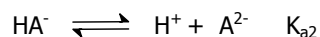
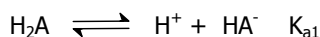
Respuesta: $3,94 \times 10^{-4} \text{ M}$.

- El sulfato de plomo tiene una K_{ps} de 2.0×10^{-8} . Si una disolución de nitrato de plomo (II) es tratada con ácido sulfúrico 0.05 M, calcule la concentración de Pb^{2+} en la disolución.



Respuesta: $3,46 \times 10^{-4} \text{ M}$.

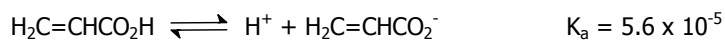
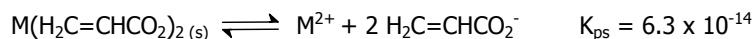
- Considere un sistema acuoso en el cual se presentan los siguientes equilibrios:



0.100 moles de una sal de A^{2-} se disuelven en 100.00 mL de disolución. El valor de pH de la misma se fija en 7.00 mediante el empleo de una disolución amortiguadora. Deduzca una ecuación que indique la concentración de A^{2-} . La ecuación debe incluir la $[\text{A}^{2-}]$, K_1 y K_2 como únicas variables.

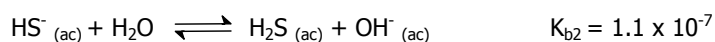
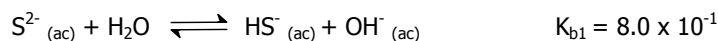
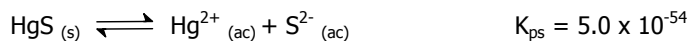
Respuesta:
$$[\text{A}^{2-}] = \frac{1}{\left(1 + \frac{10^{-7}}{K_{a2}} + \frac{10^{-14}}{K_{a1} \cdot K_{a2}}\right)}$$

8. Cierta sal metálica del ácido acrílico tiene la fórmula $M(H_2C=CHCO_2)_2$. Halle la concentración de M^{2+} en una disolución acuosa saturada de esta sal en la que la concentración de iones hidróxido se mantiene en el valor 1.8×10^{-10} M. Los equilibrios a considerar son:



Respuesta: $3,97 \times 10^{-5}$ M.

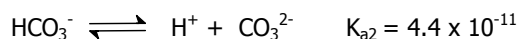
9. El sulfuro mercúrico o sulfuro de mercurio (II), mineral que constituye el pigmento del color bermellón, contaminó una muestra biológica acuosa, dando lugar a las siguientes reacciones en ella:



- Plantee un balance de carga eléctrica para este sistema.
- Calcule la concentración de ión mercúrico si se fija el valor de pH en 8.00.

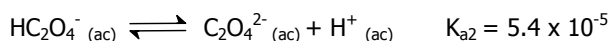
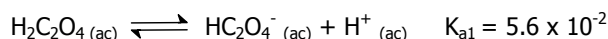
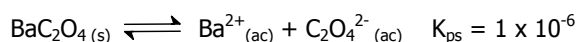
Respuesta: $2,11 \times 10^{-24}$ M.

10. Calcule las relaciones de concentración de todas las especies de carbonatos en el equilibrio en una muestra de sangre humana que tiene un valor de pH de 7.3.



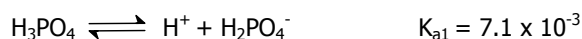
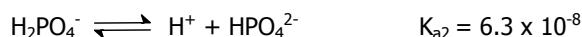
Respuesta: $[H_2CO_3] = 0,11$ $[HCO_3^-] = 1139,06$ $[CO_3^{2-}] = 124,10$ $[H_2CO_3] = 124,10$ $[CO_3^{2-}]$.

11. Calcule la molaridad del ión bario en una disolución de oxalato de bario a la cual se le fija el valor de pH en 5.00. Los equilibrios a considerar serían los siguientes:



Respuesta: $1,09 \times 10^{-3}$ M.

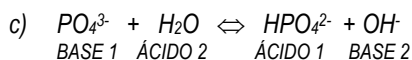
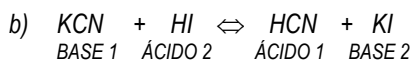
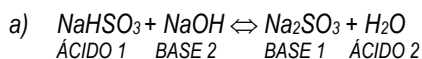
12. Calcule la molaridad del ión plata en una disolución acuosa saturada de fosfato de plata a pH 6.00 si los equilibrios son:



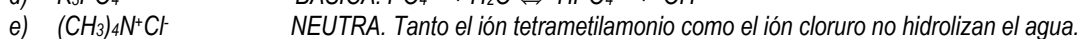
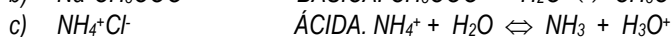
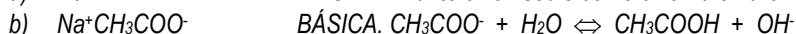
Respuesta: $1,73 \times 10^{-3}$ M.

REPARTIDO N° 3: Equilibrio Químico - RESOLUCIÓN

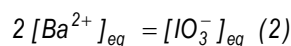
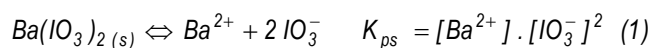
1.



2.



3.



Sustituyo en (1) :

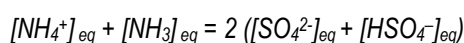
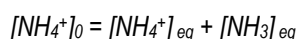
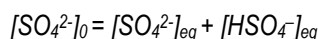
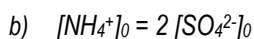
$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot (2 \cdot [\text{Ba}^{2+}])^2$$

$$[\text{Ba}^{2+}]_{eq} = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = 7,321722 \times 10^{-4} \text{ M}$$

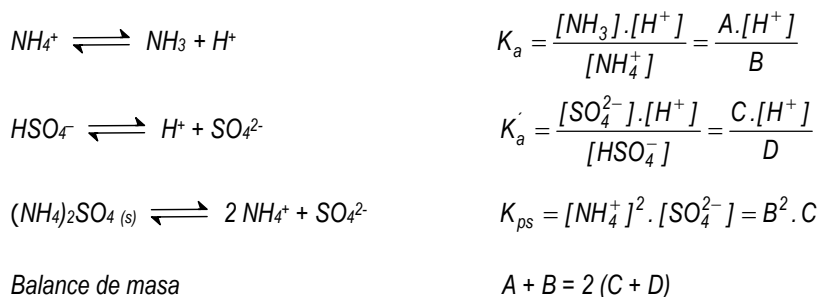
1 mol de Ba^{2+} en el equilibrio proviene de la disociación de 1 mol de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ (estequiometría 1:1)

$$\Rightarrow \text{masa de } \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = M \cdot V \cdot PM = 7,321722 \times 10^{-4} \text{ M} \cdot 0,500 \text{ L} \cdot 487,13 \text{ g.mol}^{-1} = 0,17833 \text{ g}$$

4.



- c) De ahora en más se omitirán los subíndices de equilibrio. Se recomienda a la hora de establecer el sistema de ecuaciones, el empleo de variables sencillas para facilitar su resolución.



$$[\text{NH}_4^+] + \frac{K_a \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]} = 2 [\text{SO}_4^{2-}] + \frac{2 [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{K_a'}$$

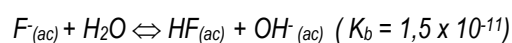
$$[\text{NH}_4^+] \cdot \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}\right) = 2 [\text{SO}_4^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a'}\right)$$

$$[\text{NH}_4^+] \cdot \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}\right) = 2 \frac{K_{ps}}{[\text{NH}_4^+]^2} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a'}\right)$$

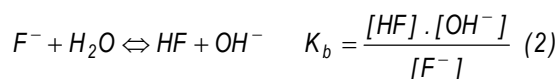
$$[\text{NH}_4^+] = \sqrt[3]{\frac{2 K_{ps} \cdot \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a'}\right)}{\left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}\right)}} = 6,496118 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{K_a \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]} = 6,58459 \text{ M}$$

5. $\text{CaF}_2 (s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{(ac)} + 2 \text{F}^{-}_{(ac)}$ ($K_{ps} = 3,9 \times 10^{-11}$)



$$\text{pH} = 3,00 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-11} \text{ M}$$



$$2 \cdot [\text{Ca}^{2+}]_0 = [\text{F}^{-}]_0$$

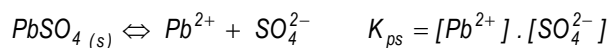
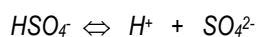
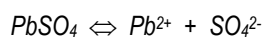
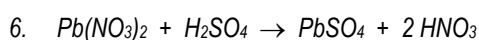
$$2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] = [\text{HF}] + [\text{F}^{-}] \quad (3)$$

$$2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{F}^{-}] \cdot K_b}{[\text{OH}^{-}]} + [\text{F}^{-}] \quad (2)$$

$$2.[Ca^{2+}] = [F^-] \cdot \left(\frac{K_b}{[OH^-]} + 1 \right) \Leftrightarrow [F^-] = \frac{2.[Ca^{2+}]}{\left(\frac{K_b}{[OH^-]} + 1 \right)}$$

$$K_{ps} = [Ca^{2+}] \cdot \left(\frac{2.[Ca^{2+}]}{\left(\frac{K_b}{[OH^-]} + 1 \right)} \right)^2 = \frac{4.[Ca^{2+}]^3}{\left(\frac{K_b}{[OH^-]} + 1 \right)^2} \quad (1)$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{\left(\frac{K_b}{[OH^-]} + 1 \right)^2 \cdot K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{\left(\frac{1,5 \times 10^{-11}}{1,0 \times 10^{-11}} + 1 \right)^2 \cdot 3,9 \times 10^{-11}}{4}} = 3,9351523 \times 10^{-4} M$$



$$[Pb^{2+}]_0 = [SO_4^{2-}]_0$$

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$$

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] + \frac{[H^+] \cdot [SO_4^{2-}]}{K_{a2}}$$

$$[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} \right) \Leftrightarrow [SO_4^{2-}] = \frac{[Pb^{2+}]}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} \right)}$$

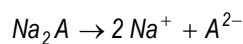
$$K_{ps} = [Pb^{2+}] \cdot \frac{[Pb^{2+}]}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} \right)}$$

$$[Pb^{2+}] = \sqrt{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} \right) \cdot K_{ps}} = \sqrt{\left(1 + \frac{0,05 M}{1 \times 10^{-2}} \right) \cdot 2,0 \times 10^{-8}} = 3,464102 \times 10^{-4} M$$

$[H^+] = 0,05 M$ debido a la primera disociación completa del H_2SO_4 , ácido que se encuentra en exceso)

7.

$$pH = 7,00 \Rightarrow [H^+] = 10^{-7} M$$



$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^- \quad K_{a1} = \frac{[HA^-] \cdot [H^+]}{[H_2A]} \quad (2)$$

$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-} \quad K_{a2} = \frac{[A^{2-}] \cdot [H^+]}{[HA^-]} \quad (3)$$

$$[A^{2-}]_0 = 1,00 M$$

$$1,00 M = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$1,00 M = \frac{[HA^-] \cdot [H^+]}{K_{a1}} + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (2)$$

$$1,00 M = \frac{[HA^-] \cdot [H^+]}{K_{a1}} + \frac{[A^{2-}] \cdot [H^+]}{K_{a2}} + [A^{2-}] \quad (2) \text{ y } (3)$$

$$1,00 M = \frac{[A^{2-}] \cdot [H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[A^{2-}] \cdot [H^+]}{K_{a2}} + [A^{2-}]$$

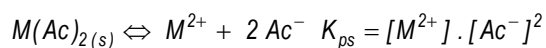
$$1,00 M = [A^{2-}] \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right)$$

$$1,00 M = [A^{2-}] \left(\frac{10^{-14}}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{10^{-7}}{K_{a2}} + 1 \right)$$

$$[A^{2-}] = \frac{1}{\left(\frac{10^{-14}}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{10^{-7}}{K_{a2}} + 1 \right)}$$

8.

$$[OH^-] = 1,8 \times 10^{-10} M \Rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = 5,555 \times 10^{-5} M$$



$$HAc \rightleftharpoons Ac^- + H^+ \quad K_a = \frac{[H^+] \cdot [Ac^-]}{[HAc]}$$

$$[Ac^-]_o = 2 [M^{2+}]_o$$

$$[Ac^-] + [HAc] = 2 [M^{2+}]$$

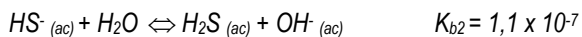
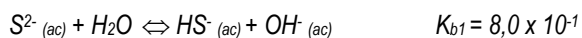
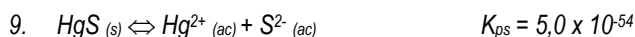
$$[Ac^-] + \frac{[H^+] \cdot [Ac^-]}{K_a} = 2 [M^{2+}]$$

$$[Ac^-] + \frac{[H^+] \cdot [Ac^-]}{K_a} = 2 \left(\frac{K_{ps}}{[Ac^-]^2} \right)$$

$$[Ac^-] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right) = 2 \left(\frac{K_{ps}}{[Ac^-]^2} \right)$$

$$[Ac^-] = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot K_{ps}}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 6,3 \times 10^{-14}}{1 + \frac{5,555 \times 10^{-5}}{5,6 \times 10^{-5}}}} = 3,9843411 \times 10^{-5} \text{ M}$$

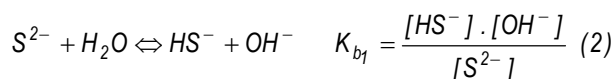
$$[M^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[Ac^-]^2} = \frac{6,3 \times 10^{-14}}{(3,9843411 \times 10^{-5})^2} = 3,96851 \times 10^{-5} \text{ M}$$



a) $2 [Hg^{2+}] + [H^+] = 2 [S^{2-}] + [HS^-] + [OH^-]$

b)

$$pH = 8,00 \Rightarrow [H^+] = 10^{-8} \text{ M} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-6} \text{ M}$$



$$[Hg^{2+}]_o = [S^{2-}]_o$$

$$[Hg^{2+}] = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

$$[Hg^{2+}] = \frac{[HS^-] \cdot K_{b2}}{[OH^-]} + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (2)$$

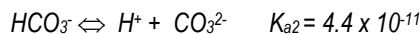
$$[Hg^{2+}] = \frac{[HS^-] \cdot K_{b2}}{[OH^-]} + \frac{[S^{2-}] \cdot K_{b1}}{[OH^-]} + [S^{2-}] \quad (2) \text{ y } (3)$$

$$[Hg^{2+}] = \frac{[S^{2-}] \cdot K_{b1} \cdot K_{b2}}{[OH^-]^2} + \frac{[S^{2-}] \cdot K_{b1}}{[OH^-]} + [S^{2-}]$$

$$[Hg^{2+}] = [S^{2-}] \cdot \left(\frac{K_{b1} \cdot K_{b2}}{[OH^-]^2} + \frac{K_{b1}}{[OH^-]} + 1 \right) \Leftrightarrow [S^{2-}] = \frac{[Hg^{2+}]}{\left(\frac{K_{b1} \cdot K_{b2}}{[OH^-]^2} + \frac{K_{b1}}{[OH^-]} + 1 \right)}$$

$$K_{ps} = [Hg^{2+}] \cdot \frac{[Hg^{2+}]}{\left(\frac{K_{b1} \cdot K_{b2}}{[OH^-]^2} + \frac{K_{b1}}{[OH^-]} + 1 \right)} \Leftrightarrow [Hg^{2+}] = \sqrt{K_{ps} \cdot \left(\frac{K_{b1} \cdot K_{b2}}{[OH^-]^2} + \frac{K_{b1}}{[OH^-]} + 1 \right)}$$

$$[Hg^{2+}] = \sqrt{5,0 \times 10^{-54} \cdot \left(\frac{8,0 \times 10^{-1} \cdot 1,1 \times 10^{-7}}{(10^{-6})^2} + \frac{8,0 \times 10^{-1}}{10^{-6}} + 1 \right)} = 2,1071319 \times 10^{-24} \text{ M}$$



$$[H^+] = 10^{-pH} = 5,01187 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{[H_2CO_3]} \Leftrightarrow [HCO_3^-] = \frac{K_{a1} \cdot [H_2CO_3]}{[H^+]} = \frac{4,6 \times 10^{-7} \cdot [H_2CO_3]}{5,01187 \times 10^{-8}} = 9,1782 \cdot [H_2CO_3]$$

$$[HCO_3^-] = 9,1782 \cdot [H_2CO_3] \Leftrightarrow [H_2CO_3] = 0,1089537 \cdot [HCO_3^-]$$

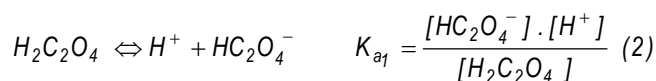
$$K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H^+]}{[HCO_3^-]} \Leftrightarrow [CO_3^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [HCO_3^-]}{[H^+]} = \frac{4,4 \times 10^{-11} \cdot [HCO_3^-]}{5,01187 \times 10^{-8}} = 8,77916 \times 10^{-4} \cdot [HCO_3^-]$$

$$\Leftrightarrow [HCO_3^-] = 1139,06 \cdot [CO_3^{2-}]$$

$$[H_2CO_3] = 0,1089537 \cdot 1139,06 \cdot [CO_3^{2-}] \Leftrightarrow [H_2CO_3] = 124,1048 \cdot [CO_3^{2-}]$$

11.

$$pH = 5,00 \Rightarrow [H^+] = 10^{-5} M$$



$$[Ba^{2+}]_0 = [C_2O_4^{2-}]_0$$

$$[Ba^{2+}] = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}]$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{[HC_2O_4^-] \cdot [H^+]}{K_{a1}} + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}] \quad (2)$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{[HC_2O_4^-] \cdot [H^+]}{K_{a1}} + \frac{[C_2O_4^{2-}] \cdot [H^+]}{K_{a2}} + [C_2O_4^{2-}] \quad (2) \text{ y } (3)$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{[C_2O_4^{2-}] \cdot [H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[C_2O_4^{2-}] \cdot [H^+]}{K_{a2}} + [C_2O_4^{2-}]$$

$$\frac{K_{ps}}{[C_2O_4^{2-}]} = \frac{[C_2O_4^{2-}] \cdot [H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[C_2O_4^{2-}] \cdot [H^+]}{K_{a2}} + [C_2O_4^{2-}] \quad (1)$$

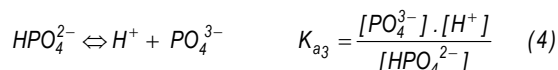
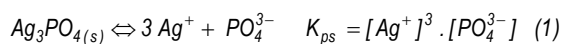
$$\frac{K_{ps}}{[C_2O_4^{2-}]} = [C_2O_4^{2-}] \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right)$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{\sqrt{\frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1}} = \frac{1 \times 10^{-6}}{\sqrt{\frac{(1 \times 10^{-5})^2}{5,6 \times 10^{-2} \cdot 5,4 \times 10^{-5}} + \frac{1 \times 10^{-5}}{5,4 \times 10^{-5}} + 1}} = 9,1854584 \times 10^{-4} M$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{1 \times 10^{-6}}{9,1854584 \times 10^{-4}} = 1,0886773 \times 10^{-3} M$$

12.

$$pH = 6,00 \Rightarrow [H^+] = 10^{-6} M$$



$$[Ag^{3+}]_o = 3 [PO_4^{3-}]_o$$

$$[Ag^+] = 3 ([H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}])$$

$$[Ag^+] = 3 \left(\frac{[H_2PO_4^-] \cdot [H^+]}{K_{a1}} + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \right) \quad (2)$$

$$[Ag^+] = 3 \left(\frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot [H^+]}{K_{a2}} + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \right) \quad (2) \text{ y } (3)$$

$$[Ag^+] = 3 \left(\frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H^+]^3}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H^+]}{K_{a3}} + [PO_4^{3-}] \right) \quad (2)(3) \text{ y } (4)$$

$$[Ag^+] = 3 \left(\frac{K_{ps} \cdot [H^+]^3}{[Ag^+]^3 \cdot K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{K_{ps} \cdot [H^+]^2}{[Ag^+]^3 \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{K_{ps} \cdot [H^+]}{[Ag^+]^3 \cdot K_{a3}} + \frac{K_{ps}}{[Ag^+]^3} \right) \quad (1)(2)(3) \text{ y } (4)$$

$$[Ag^+] = \frac{3 K_{ps}}{[Ag^+]^3} \left(\frac{[H^+]^3}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + 1 \right)$$

$$[Ag^+] = \sqrt[4]{3 K_{ps} \left(\frac{[H^+]^3}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + 1 \right)}$$

$$[Ag^+] = \sqrt[4]{3 \cdot 2,8 \times 10^{-18} \left(\frac{(1 \times 10^{-6})^3}{(7,1 \times 10^{-3}) \cdot (6,3 \times 10^{-8}) \cdot (1,6 \times 10^{-11})} + \frac{(1 \times 10^{-6})^2}{(6,3 \times 10^{-8}) \cdot (1,6 \times 10^{-11})} + \frac{(1 \times 10^{-6})}{(1,6 \times 10^{-11})} + 1 \right)}$$

$$[Ag^+] = 1,7252518 \times 10^{-3} M$$

REPARTIDO N° 4: Titulaciones ácido - base

1. Halle el valor de pH y la concentración de ácido sulfuroso ($K_{a1} = 1.23 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.60 \times 10^{-8}$), hidrógeno sulfito y sulfito en cada una de las siguientes disoluciones:

- Ácido sulfuroso 0.050 M
- Hidrógeno sulfito de sodio 0.050 M
- Sulfito de sodio 0.050 M

Respuesta:

- $[H_2SO_3] = 3,06 \times 10^{-2} M$; $[HSO_3^-] = 1,94 \times 10^{-2} M$; $[SO_3^{2-}] = 6,60 \times 10^{-8} M$; pH 1,71.
- $[H_2SO_3] = 1,03 \times 10^{-4} M$; $[HSO_3^-] = 4,98 \times 10^{-2} M$; $[SO_3^{2-}] = 1,29 \times 10^{-4} M$; pH 4,59.
- $[H_2SO_3] = 8,13 \times 10^{-13} M$; $[HSO_3^-] = 8,70 \times 10^{-5} M$; $[SO_3^{2-}] = 4,99 \times 10^{-2} M$; pH 9,94.

- 2.
- Dibuje en un mismo par de ejes las curvas de valoración de 5 ácidos monopróticos, cuyos valores de pK_a son 2, 4, 6, 8 y 10 respectivamente.
 - Dibuje en un mismo par de ejes las curvas de valoración de 5 ácidos monopróticos, cuyos valores de concentración son 20 mM, 2 mM, 0.2 mM, 0.02 mM y 0.002 mM respectivamente.
3. Dibuje y describa la curva de valoración de un ácido triprótico.
4. Calcule el valor de pH en el punto de equivalencia para las siguientes titulaciones ácido base y elija de la tabla anexa un indicador adecuado para cada una.
- Ácido benzoico ($pK_a = 4.20$) 0.01 M con hidróxido de sodio 0.2 M
 - Aziridina ($pK_a = 8.04$) 0.01 M con ácido clorhídrico 0.2 M
 - Ácido nítrico 0.01 M con hidróxido de potasio 0.2 M
 - Etilamina ($pK_a = 10.60$) 0.01 M con ácido perclórico 0.2 M

Indicador	Intervalo de viraje
Rojo de cresol	0.2 - 1.8
Anaranjado de metilo	3.1 - 4.4
Anaranjado de etilo	3.4 - 4.8
Rojo de metilo	4.8 - 6.0
p-Nitrofenol	5.6 - 7.6
Púrpura de cresol	7.6 - 9.2
Azul de timol	8.0 - 9.6
Nitramina	11.1 - 12.7

Respuesta:

- pH 8,10 ; púrpura de cresol o azul de timol
 - pH 5,02 ; rojo de metilo
 - pH 7,00 ; púrpura de cresol
 - 6,30 ; p - nitrofenol
5. Para titular 10 mL de ácido succínico (H_2Su) 0.0617M ($K_{a1} = 6.46 \times 10^{-5}$, $K_{a2} = 3.31 \times 10^{-6}$) se tiene en el laboratorio una disolución de hidróxido de sodio 0.0954 M y los indicadores del ejercicio anterior. ¿Qué indicador emplearía para la titulación? Justifique.
6. Se requieren 27.63 mL de una disolución de hidróxido de sodio 0.09381 M para alcanzar el punto equivalente de la titulación de 100.00 mL de una disolución de un ácido monoprótico muy débil. El pH alcanzado en este punto fue 10.99. Calcule el pK_a de dicho ácido.

Respuesta: pK_a 9,69.

7.

- Calcule el valor de pH de 50.00 mL de una disolución de cianuro de sodio 0.100 M ($K_{a \text{ HCN}} = 4.0 \times 10^{-10}$).
- La disolución anterior se titula con ácido perclórico 0.438 M. Calcule el valor de pH del punto equivalente.

Respuesta:

- pH 11,20.
- pH 5,24.

- Calcule el valor de pH de 50.00 mL de una disolución de ácido nitroso 0.100 M después de agregar 0.00, 25.00, 50.00 y 55.00 mL de hidróxido de sodio 0.100 M. ¿Por qué en este caso el valor de pH de la disolución en el punto equivalente no es neutro? Para el ácido nitroso, $K_a = 7.1 \times 10^{-4}$.

Respuesta: 2,09 ; 3,15 ; 7,92 ; 11,68.

- Se tiene un ácido diprótico H_2A con $pK_{a1} = 4.6$ y $pK_{a2} = 9.2$. Para titular 10 mL de una disolución 0.1 M de dicho ácido se emplea hidróxido de potasio 0.50 M.
 - ¿Qué volumen de KOH se necesita para titular hasta el primer punto de equivalencia?
 - ¿Qué volumen de KOH se necesita para titular hasta el segundo punto de equivalencia?
 - Calcule el valor de pH en los siguientes volúmenes de KOH agregados

V_{KOH} (mL)	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
pH						

- Si tanto el ácido H_2A como el titulante KOH se diluyen 10 veces, los volúmenes empleados en la titulación son iguales pero algunos pH cambian. Calcule los valores de pH para los siguientes volúmenes de KOH (0.05 M) en la titulación de 10 mL de H_2A 0.01 M.

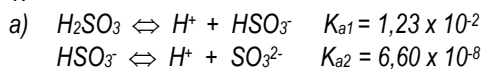
V_{KOH} (mL)	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
pH						

Respuesta:

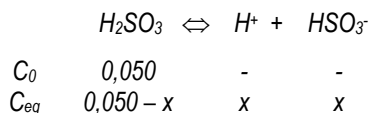
- 2 mL.
- 4 mL
- 2,80 ; 4,6 ; 6,9 ; 9,2 ; 11,03 ; 12,52.
- 3,30 ; 4,6 ; 6,9 ; 9,2 ; 10,53 ; 11,52.

REPARTIDO N° 4: Titulaciones ácido – base - RESOLUCIÓN

1.



Para la mayoría de los ácidos dipróticos, $K_{a1} \gg K_{a2}$, por lo que se pueden estudiar como ácidos monoproticos con $K_a = K_{a1}$.



$$K_{a1} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{x^2}{0,050 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_{a1} \cdot x - 0,050 \cdot K_{a1} = 0$$

$$x = \frac{-K_{a1} \pm \sqrt{(K_{a1})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,050 \cdot K_{a1})}}{2 \cdot 1} = 1,940039 \times 10^{-2} M$$

$$x = [HSO_3^-] = [H^+] = 1,940039 \times 10^{-2} M$$

$$\Rightarrow [H_2SO_3] = [H_2SO_3]_0 - [HSO_3^-] = 0,050 - x = 0,03059961 M$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} \Rightarrow [SO_3^{2-}] = 6,60 \times 10^{-8} M$$

$$pH = 1,7122$$

b) $NaHSO_3 \rightarrow Na^+ + HSO_3^-$ El hidrógeno sulfito es una sustancia anfótera, por lo que:

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 + OH^- \quad K_{b2} = \frac{[H_2SO_3][OH^-]}{[HSO_3^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,23 \times 10^{-2}} = 8,13 \times 10^{-13}$$



$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [HSO_3^-] + K_{a1} \cdot K_w}{K_{a1} + [HSO_3^-]}} = 2,552502 \times 10^{-5} M \Rightarrow pH = 4,5930$$

En estos casos, existe una forma más sencilla para calcular el valor aproximado de pH:

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{1,910095 + 7,180456}{2} = 4,5453$$

$$\text{Balance de masa: } [HSO_3^-]_0 = [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}] + [H_2SO_3]$$

$$0,050 = [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{SO}_3]$$

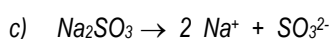
$$0,050 = [\text{HSO}_3^-] + \frac{K_{a2} \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{b2} \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{OH}^-]}$$

$$\frac{0,050}{1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{b2}}{[\text{OH}^-]}} = [\text{HSO}_3^-] = 0,049768 \text{ M}$$

$$\frac{6,60 \times 10^{-8}}{2,552502 \times 10^{-5}} + \frac{8,13 \times 10^{-13}}{3,917725 \times 10^{-10}}$$

$$K_{b2} = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HSO}_3^-]} \Leftrightarrow [\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{K_{b2} \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{8,13 \times 10^{-13} \cdot 4,9768 \times 10^{-2}}{3,917726 \times 10^{-10}} = 1,032777 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HSO}_3^-]} \Leftrightarrow [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{6,60 \times 10^{-8} \cdot 4,9768 \times 10^{-2}}{2,552502 \times 10^{-5}} = 1,286850 \times 10^{-4} \text{ M}$$



$$\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{HSO}_3^- + \text{OH}^- \quad K_{b1} = \frac{[\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{SO}_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6,60 \times 10^{-8}} = 1,5151 \times 10^{-7}$$

C_0	0,050	-	-
C_{eq}	$0,050 - x$	x	x

$$K_{b1} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{x^2}{0,050 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_{b1} \cdot x - 0,050 \cdot K_{b1} = 0$$

$$x = \frac{-K_{b1} \pm \sqrt{(K_{b1})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,050 \cdot K_{b1})}}{2 \cdot 1} = 8,696163 \times 10^{-5} \text{ M}$$

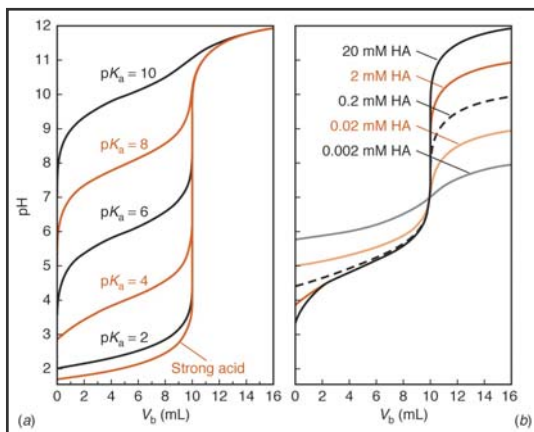
$$x = [\text{HSO}_3^-] = [\text{OH}^-] = 8,696163 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = [\text{SO}_3^{2-}]_0 - [\text{HSO}_3^-] = 0,050 - x = 4,991303 \times 10^{-2} \text{ M}$$

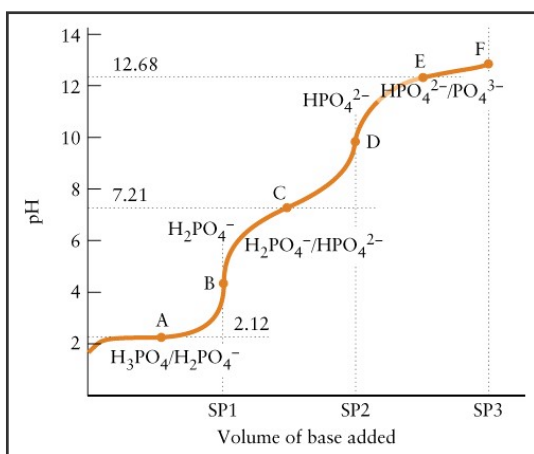
$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{8,696163 \times 10^{-5}} = 1,149932 \times 10^{-10} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 9,939328$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{K_{b2} \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{OH}^-]} = K_{b2} = 8,13 \times 10^{-13} \text{ M}$$

2. Titulación de ácidos monopróticos con hidróxido de sodio

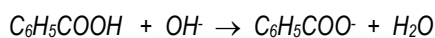


3. Titulación de ácido fosfórico con hidróxido de sodio



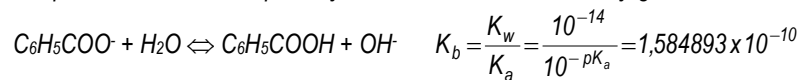
4. La reacción entre una especie débil y una especie fuerte es siempre completa.

El agente titulante tiene una concentración 20 veces superior a la de los analitos (0,2 M vs 0,01 M), por lo que el gasto en todos los casos es muy pequeño. Esto permite despreciar la variación en la concentración final (C_f) de los productos.

a) Ácido benzoico (pK_a 4.20) 0.01 M con NaOH 0.2 M

C_0	0,01	-	
\oplus		0,01	(\oplus : agrego)
C_f	-	0,01	

En el punto equivalente, el valor de pH lo fija el benzoato, base débil conjugada del ácido benzoico:



C_f	0,01	-	-
C_{eq}	0,01 - x	x	x

$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [C_6H_5COOH]}{[C_6H_5COO^-]} = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

$$K_b = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{x^2}{0,01 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_b \cdot x - 0,01 \cdot K_b = 0$$

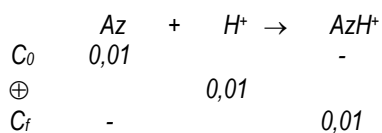
$$x = \frac{-K_b \pm \sqrt{(K_b)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,01 \cdot K_b)}}{2 \cdot 1} = 1,258846 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 1,258846 \times 10^{-6} \text{ M}$$

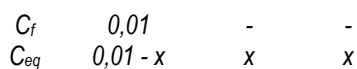
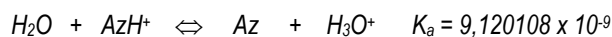
$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,258846 \times 10^{-6}} = 7,943783 \times 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 8,10$$

Indicador: púrpura de cresol o azul de timol

b) Aziridina ($\text{p}K_a = 8,04$) 0.01 M con HCl 0.2 M



En el punto equivalente, el valor de pH lo fija el ácido débil conjugado de la aziridina:



$$K_a = \frac{[\text{Az}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{AzH}^+]} = \frac{x^2}{0,01 - x}$$

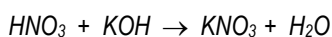
$$\Leftrightarrow x^2 + K_a \cdot x - 0,01 \cdot K_a = 0$$

$$x = \frac{-K_a \pm \sqrt{(K_a)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,01 \cdot K_a)}}{2 \cdot 1} = 9,545367 \times 10^{-6} \text{ M}$$

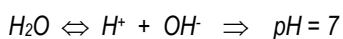
$$x = [\text{H}^+] = 9,545367 \times 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 5,02$$

Indicador: rojo de metilo

c) Ácido nítrico 0.01 M con KOH 0.2 M

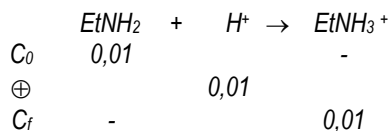


En el punto equivalente, el valor de pH lo fija la autoprotólisis del H_2O :

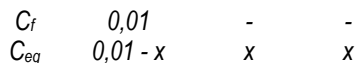
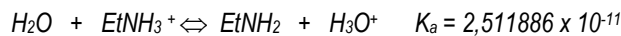


Indicador: púrpura de cresol

d) Etilamina ($pK_a = 10.60$) 0.01 M con $HClO_4$ 0.2 M



En el punto equivalente, el valor de pH lo fija el ácido débil conjugado de la etilamina:



$$K_a = \frac{[EtNH_2] \cdot [H^+]}{[EtNH_3^+]} = \frac{x^2}{0,01 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_a \cdot x - 0,01 \cdot K_a = 0$$

$$x = \frac{-K_a \pm \sqrt{(K_a)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,01 \cdot K_a)}}{2 \cdot 1} = 5,011746 \times 10^{-7} \text{ M}$$

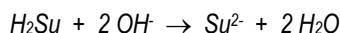
$$x = [H^+] = 5,011746 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow pH = 6,30$$

Indicador: p-nitrofenol

5. En general, a la hora de valorar ácidos dipróticos orgánicos, es preferible titularlos hasta el segundo punto equivalente, ya que, en este punto, el salto en el valor de pH es mayor que en el primer punto equivalente. Esto se debe a que el valor de pH, luego del segundo punto equivalente, está fijado por el exceso de base fuerte agregado.

El valor de pH en el segundo punto equivalente lo fija el succinato (Su^{2-}), base débil conjugada del ácido succínico (H_2Su).

Se debe tener en cuenta que todo el H_2Su inicial pasa a Su^{2-} , de acuerdo a la siguiente reacción de neutralización:



$$\text{moles de } H_2Su = 0,0617 \text{ M} \cdot 10 \times 10^{-3} \text{ L} = 6,17 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

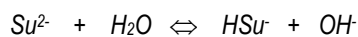
$$\begin{array}{lcl}
 1 \text{ mol de } H_2Su & \text{----} & 1 \text{ mol de } Su^{2-} \\
 6,17 \times 10^{-4} \text{ moles} & \text{----} & x \quad \Rightarrow \quad x = 6,17 \times 10^{-4} \text{ moles de } Su^{2-}
 \end{array}$$

Para calcular la molaridad de Su^{2-} en este punto, se debe tener en cuenta el volumen agregado de agente titulante:

$$\begin{array}{lcl}
 1 \text{ mol de } H_2Su & \text{----} & 2 \text{ moles de } OH^- \\
 6,17 \times 10^{-4} \text{ moles} & \text{----} & x \quad \rightarrow \quad x = 1,234 \times 10^{-3} \text{ moles de } OH^-
 \end{array}$$

$$\rightarrow V_{\text{agregado de } OH^-} = \frac{1,234 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,0954 \text{ M}} = 1,293501 \times 10^{-2} \text{ L}$$

$$\rightarrow M_{\text{Su}^{2-}} = \frac{6,17 \times 10^{-4} \text{ moles}}{10 \times 10^{-3} \text{ L} + 12,93501 \times 10^{-3} \text{ L}} = 2,6902 \times 10^{-2} \text{ M}$$



$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{3,31 \times 10^{-6}} = 3,021148 \times 10^{-9}$$

C_0	0,026902	-	-
C_{eq}	0,026902 - x	x	x

$$K_{b1} = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HSu}^-]}{[\text{Su}^{2-}]} = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

$$K_{b1} = \frac{x^2}{0,026902 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_{b1} \cdot x - 0,026902 \cdot K_{b1} = 0$$

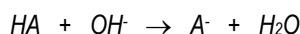
$$x = \frac{-K_{b1} \pm \sqrt{(K_{b1})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,026902 \cdot K_{b1})}}{2 \cdot 1} = 9,013750 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 9,013750 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{9,013750 \times 10^{-6}} = 1,109416 \times 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 8,95$$

Indicador: azul de timol

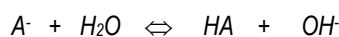
6. En este caso, el valor de pH en el punto equivalente lo fija la base débil conjugada, A^- , de acuerdo a la siguiente reacción de neutralización:



$$\text{moles de OH}^- \text{ consumidos} = 0,09381 \text{ M} \cdot 27,63 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,591970 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de OH}^- \text{ consumido} \text{ ---- } 1 \text{ mol de A}^- \text{ generado} \\ 2,591970 \times 10^{-3} \text{ moles} \text{ ---- } x \end{array} \rightarrow x = 2,591970 \times 10^{-3} \text{ moles de A}^- \text{ generados}$$

$$M_{\text{A}^-} = \frac{2,591970 \times 10^{-3} \text{ moles}}{(27,63 + 100,00) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 2,030847 \times 10^{-2} \text{ moles}$$



C_0	0,02030847	-	-
C_{eq}	0,02030847 - x	x	x

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

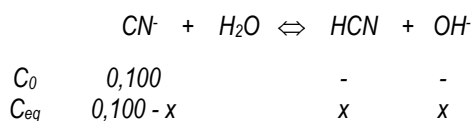
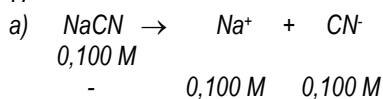
El valor de pH en el punto equivalente es 10,99, por lo tanto: $[H^+] = 10^{-10,99} = 1,023293 \times 10^{-11} M$

$$\rightarrow x = [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,023293 \times 10^{-11}} = 9,772372 \times 10^{-4} M$$

$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [HA]}{[A^-]} = \frac{(9,772372 \times 10^{-4})^2}{2,030847 \times 10^{-2} - 9,772372 \times 10^{-4}} = 4,940153 \times 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{4,940153 \times 10^{-5}} = 2,024228 \times 10^{-10} \Rightarrow pK_a = 9,69$$

7.



$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [HCN]}{[CN^-]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{4,0 \times 10^{-10}} = 2,5 \times 10^{-5}$$

$$K_b = \frac{x^2}{0,100 - x}$$

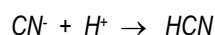
$$\Leftrightarrow x^2 + K_b \cdot x - 0,100 \cdot K_b = 0$$

$$x = \frac{-K_b \pm \sqrt{(K_b)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,100 \cdot K_b)}}{2 \cdot 1} = 1,568688 \times 10^{-3} M$$

$$x = [OH^-] = 1,568688 \times 10^{-3} M$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,568688 \times 10^{-3}} = 6,374754 \times 10^{-12} M \Rightarrow pH = 11,20$$

- b) En este caso, todo el cianuro inicial pasa a ácido cianhídrico, de acuerdo a la siguiente reacción de neutralización:



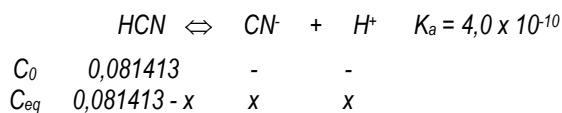
Para calcular la molaridad de HCN en este punto, se debe tener en cuenta el volumen agregado de agente titulante:

$$\text{moles de } CN^- = \text{moles de } HClO_4$$

$$0,100 \text{ M} \cdot 0,050 \text{ L} = V_{\text{HClO}_4} \cdot 0,438 \text{ M} \rightarrow V_{\text{agregado de HClO}_4} = \frac{0,100 \text{ M} \cdot 0,050 \text{ L}}{0,438 \text{ M}} = 1,141553 \times 10^{-2} \text{ L}$$

$$M_{\text{HCN}} = \frac{0,100 \text{ M} \cdot 0,050 \text{ L}}{(0,050 + 0,01141553) \text{ L}} = 0,081413 \text{ M}$$

En el punto equivalente:



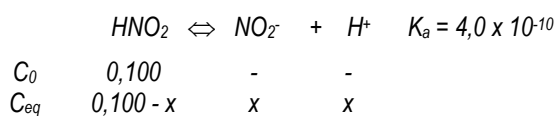
$$K_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCN}]} = \frac{x^2}{0,081413 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_a \cdot x - 0,081413 \cdot K_a = 0$$

$$x = \frac{-K_a \pm \sqrt{(K_a)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,081413 \cdot K_a)}}{2 \cdot 1} = 5,706380 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$x = [\text{H}^+] = 5,706380 \times 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 5,24$$

8. 0,00 mL agregado de disolución de NaOH 0,100 M:



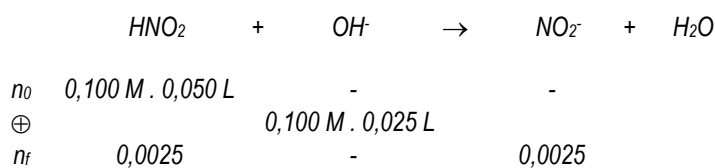
$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{x^2}{0,100 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_a \cdot x - 0,100 \cdot K_a = 0$$

$$x = \frac{-K_a \pm \sqrt{(K_a)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,100 \cdot K_a)}}{2 \cdot 1} = 8,078625 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$x = [\text{H}^+] = 8,078625 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2,09$$

25,00 mL agregados de disolución de NaOH 0,100 M:

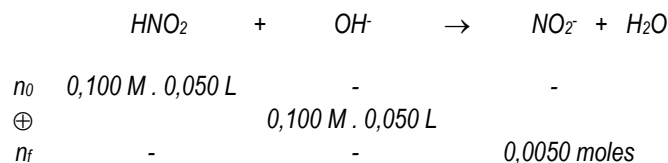


El valor de pH en este caso coincide con el valor de pK_a dado que los moles de ácido y de base conjugada se igualan, obteniéndose de este modo una disolución buffer:

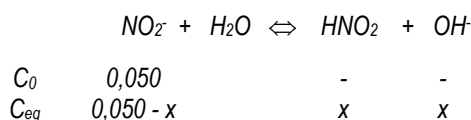
$$\rightarrow pH = pK_a + \log \underbrace{\left(\frac{\text{moles}_{NO_2^-}}{\text{moles}_{HNO_2}} \right)}_0 = 3,15$$

50,00 mL agregados de disolución de NaOH 0,100 M:

Este volumen de agente titulante representa el volumen equivalente:



$$\rightarrow M_{NO_2^-} = \frac{0,0050 \text{ moles}}{(0,050 + 0,050) \text{ L}} = 0,050 \text{ M}$$



$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [HNO_2]}{[NO_2^-]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{7,1 \times 10^{-4}} = 1,408451 \times 10^{-11}$$

$$K_b = \frac{x^2}{0,050 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_b \cdot x - 0,050 \cdot K_b = 0$$

$$x = \frac{-K_b \pm \sqrt{(K_b)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,050 \cdot K_b)}}{2 \cdot 1} = 8,391743 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$x = [OH^-] = 8,391743 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{8,391743 \times 10^{-7}} = 1,191648 \times 10^{-8} \text{ M} \Rightarrow pH = 7,92$$

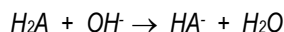
55,00 mL agregados de disolución de NaOH 0,100 M:

En este punto, el valor de pH lo fija el exceso de base fuerte agregado (5 mL):

$$\rightarrow [OH^-] = \frac{0,100 \text{ M} \cdot 5,00 \text{ mL}}{(50,00 + 55,00) \text{ mL}} = 4,761905 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = 2,1 \times 10^{-12} \Rightarrow pH = 11,68$$

9.

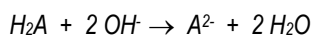
- a) En el primer punto equivalente, uno de los dos iones hidrógeno es neutralizado por el agente titulante, de acuerdo a la siguiente reacción:



moles iniciales de H_2A = moles consumidos de OH^- = $0,1 \text{ M} \cdot 10 \times 10^{-3} \text{ L} = 0,001 \text{ moles}$

$$\rightarrow V_{\text{agregado de } OH^-} = \frac{0,001 \text{ moles}}{0,50 \text{ M}} = 2 \times 10^{-3} \text{ L} \quad (2 \text{ mL})$$

- b) En el segundo punto equivalente, los dos iones hidrógeno son neutralizados por el agente titulante, de acuerdo a la siguiente reacción:

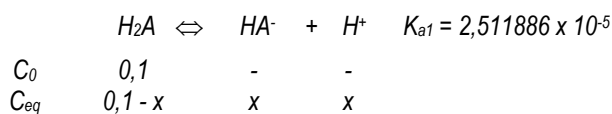


moles consumidos de OH^- = $2 \cdot (\text{moles iniciales de } H_2A) = 2 \cdot (0,1 \text{ M} \cdot 10 \times 10^{-3} \text{ L}) = 0,002 \text{ moles}$

$$\rightarrow V_{\text{agregado de } OH^-} = \frac{0,002 \text{ moles}}{0,50 \text{ M}} = 4 \times 10^{-3} \text{ L} \quad (4 \text{ mL})$$

- c) 0,0 mL agregados de disolución de KOH 0,50 M:

Para la mayoría de los ácidos dipróticos, $K_{a1} \gg K_{a2}$, por lo que se pueden estudiar como ácidos monopróticos con $K_a = K_{a1}$.



$$K_{a1} = \frac{[H^+].[HA^-]}{[H_2A]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

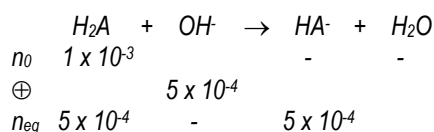
$$\Leftrightarrow x^2 + K_{a1} \cdot x - 0,1 \cdot K_{a1} = 0$$

$$x = \frac{-K_{a1} \pm \sqrt{(K_{a1})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,1 \cdot K_{a1})}}{2 \cdot 1} = 1,572384 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$x = [H^+] = 1,572384 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2,80$$

1,0 mL agregado de disolución de KOH 0,50 M:

En este punto, se agregó la mitad del primer volumen equivalente, se obtiene de este modo una disolución buffer (H_2A/HA^-):



$$pH = pK_{a1} + \log \left(\frac{\text{moles}_{HA^-}}{\text{moles}_{H_2A}} \right) = 4,6 + \log \left(\frac{5 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-4}} \right) = 4,6$$

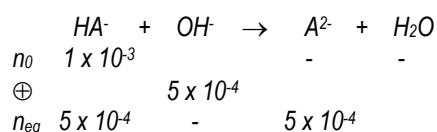
2,0 mL agregados de disolución de KOH 0,50 M:

Primer punto equivalente, el valor de pH lo fija la especie presente en disolución, el anfolito (HA^-).

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{4,6 + 9,2}{2} = 6,9$$

3,0 mL agregados de disolución de KOH 0,50 M:

2 de los 3 mL se emplearon para neutralizar el primer ión hidrógeno de la especie diprótica, el mL restante reacciona con el anfolito, generándose una disolución buffer (HA^-/A^{2-}):

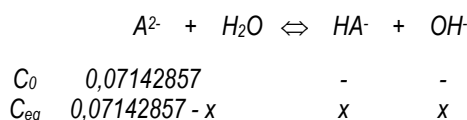


$$pH = pK_{a2} + \log \left(\frac{\text{moles}_{A^{2-}}}{\text{moles}_{HA^-}} \right) = 9,2 + \log \left(\frac{5 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-4}} \right) = 9,2$$

4,0 mL agregados de disolución de KOH 0,50 M:

Segundo punto equivalente, el valor de pH lo fija la especie presente en disolución, A^{2-} .

$$M_{A^{2-}} = \frac{0,001 \text{ moles}}{(10 + 4) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 7,142857 \times 10^{-2} \text{ M}$$



$$K_{b1} = \frac{[OH^-] \cdot [HA^-]}{[A^{2-}]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6,309573 \times 10^{-10}} = 1,584893 \times 10^{-5}$$

$$K_{b1} = \frac{x^2}{0,07142857 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_{b1} \cdot x - 0,07142857 \cdot K_{b1} = 0$$

$$x = \frac{-K_{b1} \pm \sqrt{(K_{b1})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,07142857 \cdot K_{b1})}}{2 \cdot 1} = 1,056091 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$x = [OH^-] = 1,056091 \times 10^{-3} \text{ M} \rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,056091 \times 10^{-3}} = 9,468880 \times 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow pH = 11,02$$

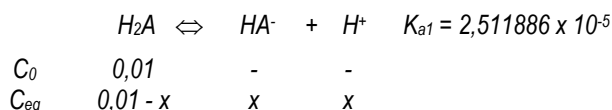
5,0 mL agregados de disolución de KOH 0,50 M:

En este punto, el valor de pH lo fija el exceso de base fuerte agregado (1 mL):

$$\rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{0,50 \text{ M} \cdot 1,00 \text{ mL}}{(10,00 + 5,00) \text{ mL}} = 3,333333 \times 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 3 \times 10^{-13} \Rightarrow \text{pH} = 12,52$$

d) 0,0 mL agregados de disolución de KOH 0,050 M:

Para la mayoría de los ácidos dipróticos, $K_{a1} \gg K_{a2}$, por lo que se pueden estudiar como ácidos monopróticos con $K_a = K_{a1}$.



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{x^2}{0,01 - x}$$

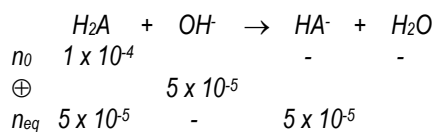
$$\Leftrightarrow x^2 + K_{a1} \cdot x - 0,01 \cdot K_{a1} = 0$$

$$x = \frac{-K_{a1} \pm \sqrt{(K_{a1})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,01 \cdot K_{a1})}}{2 \cdot 1} = 4,887851 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$x = [\text{H}^+] = 4,887851 \times 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 3,31$$

1,0 mL agregado de disolución de KOH 0,050 M:

En este punto, se agregó la mitad del primer volumen equivalente, se obtiene de este modo una disolución buffer ($\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$):



$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \left(\frac{\text{moles}_{\text{HA}^-}}{\text{moles}_{\text{H}_2\text{A}}} \right) = 4,6 + \log \left(\frac{5 \times 10^{-5}}{5 \times 10^{-5}} \right) = 4,6$$

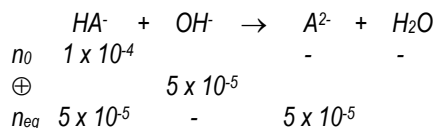
2,0 mL agregados de disolución de KOH 0,050 M:

Primer punto equivalente, el valor de pH lo fija la especie presente en disolución, el anfótero (HA^-).

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} = \frac{4,6 + 9,2}{2} = 6,9$$

3,0 mL agregados de disolución de KOH 0,050 M:

2 de los 3 mL se emplearon para neutralizar el primer ión hidrógeno de la especie diprótica, el mL restante reacciona con el anfolito, generándose una disolución buffer (HA^-/A^{2-}):

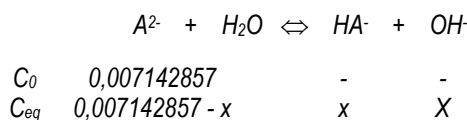


$$pH = pK_{a2} + \log \left(\frac{\text{moles}_{A^{2-}}}{\text{moles}_{HA^-}} \right) = 9,2 + \log \left(\frac{5 \times 10^{-5}}{5 \times 10^{-5}} \right) = 9,2$$

4,0 mL agregados de disolución de KOH 0,050 M:

Segundo punto equivalente, el valor de pH lo fija la especie presente en disolución, A^{2-} .

$$M_{A^{2-}} = \frac{0,0001 \text{ moles}}{(10 + 4) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 7,142857 \times 10^{-3} \text{ M}$$



$$K_{b1} = \frac{[OH^-] \cdot [HA^-]}{[A^{2-}]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6,309573 \times 10^{-10}} = 1,584893 \times 10^{-5}$$

$$K_{b1} = \frac{x^2}{0,007142857 - x}$$

$$\Leftrightarrow x^2 + K_{b1} \cdot x - 0,007142857 \cdot K_{b1} = 0$$

$$x = \frac{-K_{b1} \pm \sqrt{(K_{b1})^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,007142857 \cdot K_{b1})}}{2 \cdot 1} = 3,286308 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$x = [OH^-] = 3,286308 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{3,286308 \times 10^{-4}} = 3,042929 \times 10^{-11} \text{ M} \Rightarrow pH = 10,52$$

5,0 mL agregados de disolución de KOH 0,050 M:

En este punto, el valor de pH lo fija el exceso de base fuerte agregado (1 mL):

$$\rightarrow [OH^-] = \frac{0,050 \text{ M} \cdot 1,00 \text{ mL}}{(10,00 + 5,00) \text{ mL}} = 3,333333 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = 3 \times 10^{-12} \Rightarrow pH = 11,52$$

REPARTIDO N° 5: Disoluciones Amortiguadoras

- ¿Qué masa de bicarbonato de sodio debe agregarse a 4 g de carbonato de potasio para obtener 500 mL de disolución acuosa pH 10.8?
 $pK_a(\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-) = 10.33$
 $PM(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138.2 \text{ g.mol}^{-1}$
 - ¿Cuál será el valor de pH de la disolución anterior si se agregan 100 mL de ácido clorhídrico 0.100 M?
 - ¿Qué volumen de ácido nítrico 0.320 M debe añadirse a 4.00 g de carbonato de potasio para obtener 250 mL de disolución acuosa pH 10?

Respuesta:

- 0,82 g.
- 10,31.
- 61,62 mL.

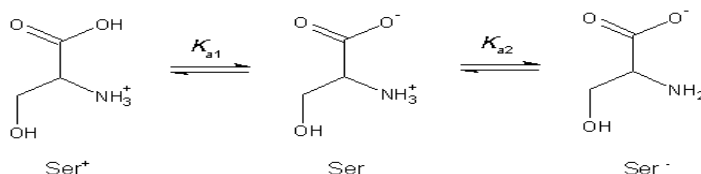
- ¿Qué masa de dihidrógeno fosfato de sodio ($PM = 120 \text{ g.mol}^{-1}$) se debe agregar a 5 g de hidrógeno fosfato de potasio ($PM = 174 \text{ g.mol}^{-1}$) para obtener 500 mL de disolución acuosa pH 7.0? ($pK_a = 6.9$) ¿Cuál será el valor de pH de la disolución anterior si se agregan 100 mL de ácido clorhídrico 0.100 M?

Respuesta: 2,74 g ; 6,66.

- Calcule el volumen de disolución de hidróxido de potasio 0.423 M que debería agregarse a 5.00 g de un ácido diprótico de masa molar $150.08 \text{ g.mol}^{-1}$ para dar una disolución buffer pH 3. $pK_{a1} = 3.036$, $pK_{a2} = 4.366$

Respuesta: 37,57 mL.

- El aminoácido Serina tiene dos equilibrios ácido base como se muestra en el esquema, los valores de pK_{a1} y pK_{a2} son 2,19 y 9,21 respectivamente.



La masa molar del reactivo comercial más común (Ser) es 105 g.mol^{-1} y de ese reactivo se disuelven 5,376 g en 250,0 mL (disolución A).

- ¿Cuál es la concentración total de Serina en la disolución A?
- ¿Cuál es el valor de pH de la disolución A?

De la disolución A se toma 1.00 mL, se le agregan 0.50 mL de hidróxido de sodio 0.15 M y el volumen se lleva a 10.0 mL con agua (disolución B).

- ¿Cuáles son las concentraciones de Ser y Ser^- en la disolución B?
- ¿Cuál es el valor de pH de la disolución B?

De la disolución A se toman 3.54 mL, se le agregan 0.15 mL de HNO_3 0.01 M y el volumen se lleva a 10.0 mL con agua (disolución C)

- ¿Cuáles son las concentraciones de Ser^+ y Ser en la disolución C?
- ¿Cuál es el valor de pH de la disolución C?
- De las tres disoluciones del problema, A, B y C, ¿Cuál espera usted que tenga mayor capacidad amortiguadora? ¿Por qué?

Respuesta:

- 0,2048 M.
- 5,7.
- $[\text{Ser}] = 1,3 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Ser}] = 7,5 \times 10^{-3} \text{ M}$.
- 8,97.
- $[\text{Ser}^+] = 1,5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Ser}] = 7,2 \times 10^{-2} \text{ M}$.
- 4,87.
- B.

5. Las disoluciones amortiguadoras funcionan en intervalos de pH limitados por su composición. A menudo, se intenta incrementar el intervalo de pH útil mezclando dos amortiguadores diferentes en la misma disolución. Tal es el caso del acetato de amonio.
- $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.76$
 $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2$
- Calcule la constante del equilibrio que se genera en la disolución: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$.
 - ¿En qué intervalo o intervalos de pH es útil una disolución de acetato de amonio como amortiguador?
 - Se prepara una disolución con 12 mL de ácido acético 0.3 M, 5 mL de amoníaco 0.1 M y agua suficiente para que el volumen final sea 50 mL. ¿Qué pH espera que tenga la disolución?
 - ¿Cuál será el valor de pH si a la disolución del inciso (c) se le agregan 10 mL de hidróxido de sodio 0.3 M?

Respuesta:

- 2.75×10^4 .
- $pK_a \pm 1$ y $pK_a' \pm 1$.
- 3.97.
- 5.53.

6. Se preparó una disolución amortiguadora de sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 0.05 M.

- Calcule la constante del equilibrio que se genera en la disolución: $\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HSO}_4^-$.
- Calcule el valor de pH y las concentraciones de las cuatro especies en el equilibrio.
 $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.24$
 $pK_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1.99$

Respuesta:

- 5.62×10^8
- $\text{pH } 5.46$; $[\text{NH}_3] = [\text{HSO}_4^-] = 1.68 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{NH}_4^+] = 0.09998324 \text{ M}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.04998324 \text{ M}$.

7. Se tienen dos frascos cada uno de los cuales contiene una de las especies del par ácido base HA/A^- cuyo pK_a es 7.85. Para averiguar las concentraciones de las sustancias, se hacen dos titulaciones. Para titular 5.0 mL de HA se utilizaron 15.3 mL de hidróxido de sodio 0.0948 M al punto final, mientras que para titular 10.0 mL de A^- se emplearon 13.7 mL de ácido clorhídrico 0.184 M al punto final.

- Calcule las concentraciones de HA y A^- .
- En la siguiente tabla, se presentan tres amortiguadores preparados a partir de los frascos de HA, A^- y agua destilada. Calcule en cada caso el valor de pH y la concentración del amortiguador.
- ¿Cuál de los tres amortiguadores tendrá mayor capacidad tamponadora?

Amortiguador	I	II	III
Volumen HA (mL)	3.2	4.8	25
Volumen A^- (mL)	36	1.9	29
Volumen final (mL)	100	15.0	100

Respuesta:

- $[\text{HA}] = 0.2901 \text{ M}$, $[\text{A}^-] = 0.2521 \text{ M}$.
- $[\text{Amortiguador I}] = 0.100 \text{ M}$, $\text{pH } 8.84$; $[\text{Amortiguador II}] = 0.1248 \text{ M}$, $\text{pH } 7.39$; $[\text{Amortiguador III}] = 0.1456 \text{ M}$, $\text{pH } 7.85$.
- Amortiguador III.

8. El par conjugado ácido acético/acetato ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$) tiene una $K_a = 1.82 \times 10^{-5}$ a 25 °C. Usted dispone en su laboratorio de acetato de sodio (CH_3COONa) y de una disolución de ácido acético glacial (96% m/m , densidad 1.048 g.mL⁻¹). Describa detalladamente (con cálculo de masa y/o de volumen) cómo prepararía 1 L de disolución amortiguadora $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ 0.1 M pH 4.74.

PM (CH_3COOH) = 60 g.mol⁻¹
 PM (CH_3COONa) = 83 g.mol⁻¹

9. A 5 °C, el pK_a del par ácido acético - acetato vale 4.770.
- Calcule el volumen de ácido clorhídrico 0.100 M y la masa de acetato de sodio dihidratado (PM 118.06 g.mol⁻¹) que se deben mezclar a 5 °C para preparar 250 mL de disolución buffer 0.1 M pH 5.00.
 - Si usted mezclara lo calculado en la parte a), el valor de pH de la disolución resultante no sería exactamente 5.00. Describa cómo prepararía correctamente esta disolución amortiguadora en el laboratorio.

Respuesta:

- 92.65 mL; 2.9515 g.

REPARTIDO N° 5: Disoluciones Amortiguadoras - RESOLUCIÓN

1.

a)

$$pH = pK_{a_2} + \log\left(\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}\right) \quad (pK_{a_2} = 10,33)$$

$$10,8 - 10,33 = \log\left(\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}\right) = 0,47 \Leftrightarrow 10^{0,47} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 2,951209$$

$$\text{moles}_{K_2CO_3} = \frac{4 \text{ g}}{138,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,894356 \times 10^{-2} \text{ moles}$$

$$\Rightarrow [HCO_3^-] = \frac{\frac{2,894356 \times 10^{-2} \text{ moles de } CO_3^{2-}}{0,500 \text{ L de disolución}}}{2,951209} = 0,01961471 \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{masa}_{NaHCO_3} = \underbrace{0,01961471 \text{ M} \cdot 0,500 \text{ L} \cdot 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}_{9,807355 \times 10^{-3} \text{ moles}} = 0,823818 \text{ g}$$



$$0,02894356 - 0,01 \qquad 9,807355 \cdot 10^{-3} + 0,01$$

$$[H^+] = \frac{K_{a_2} \cdot [HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{4,677351 \times 10^{-11} \cdot 0,019807355}{0,01894356} = 4,890630 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$\Rightarrow pH = 10,31$$



$$0,02894356 - x \qquad x$$

“x” representa los moles de ácido nítrico consumidos y los moles de hidrógeno carbonato generados

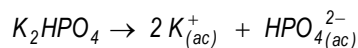
$$pH = pK_{a_2} + \log\left(\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}\right) \quad (pK_{a_2} = 10,33)$$

$$10 - 10,33 = \log\left(\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}\right) = \log\left(\frac{0,02894356 - x}{x}\right) = -0,33$$

$$\Rightarrow x = 1,971988 \times 10^{-2} \text{ moles}$$

$$\Rightarrow V_{HNO_3} = \frac{1,971988 \times 10^{-2} \text{ moles}}{0,320 \text{ M}} = 6,1625 \times 10^{-2} \text{ L}$$

2.



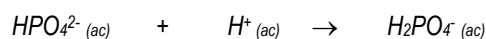
$$\text{moles}_{HPO_4^{2-}} = \frac{5 \text{ g}}{174 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,873563 \times 10^{-2} \text{ moles}$$

$$pH = pK_{a_2} + \log \left(\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \right) = 6,9 + \log \left(\frac{2,873563 \cdot 10^{-2} \text{ moles}_{HPO_4^{2-}}}{x \text{ moles}_{H_2PO_4^-}} \right) = 7$$

$$\Rightarrow x = 2,282552 \times 10^{-2} \text{ moles de } H_2PO_4^-$$

$$\Rightarrow \text{masa}_{H_2PO_4^-} = 2,282552 \times 10^{-2} \text{ moles} \cdot 120 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,739063 \text{ g de } H_2PO_4^-$$

$$\text{moles agregados de HCl} = 0,1 \text{ M} \cdot 0,100 \text{ L} = 0,01 \text{ moles}$$

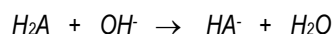


$$t_0 \quad 2,873563 \times 10^{-2} \quad 0,01 \quad 2,282552 \times 10^{-2}$$

$$t_{\text{final}} \quad 2,873563 \times 10^{-2} - 0,01 \quad - \quad 2,282552 \times 10^{-2} + 0,01$$

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \right) = 6,9 + \log \left(\frac{0,01873563 \text{ moles}_{HPO_4^{2-}}}{0,03282552 \text{ moles}_{H_2PO_4^-}} \right) = 6,66$$

$$3. \quad \text{moles}_{H_2A} = \frac{5,00 \text{ g}}{150,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,331556 \times 10^{-2} \text{ moles}$$



$$\begin{array}{ccc} n_0 & 0,0331556 & - \\ n_{eq} & 0,0331556 - x & x \end{array}$$

$$pH = pK_{a_1} + \log \left(\frac{[HA^-]}{[H_2A]} \right) = 3,036 + \log \left(\frac{x \text{ moles}}{0,0331556 - x \text{ moles}} \right) = 3$$

$$\rightarrow x = 1,589110 \times 10^{-2} \text{ moles} = \text{moles agregados de } OH^-$$

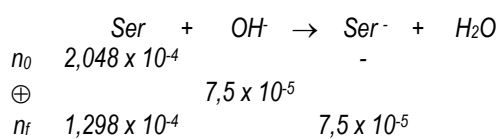
$$\rightarrow V_{\text{agregado de } OH^-} = \frac{1,589110 \times 10^{-2} \text{ moles}}{0,423 \text{ M}} = 3,756761 \times 10^{-2} \text{ L}$$

4.

$$a) \quad M_{\text{Ser}} = \frac{5,376 \text{ g}}{(105 \text{ g.mol}^{-1}) \cdot (250 \times 10^{-3} \text{ L})} = 0,2048 \text{ M}$$

b) Ser es una sustancia anfótera, por lo tanto:

$$\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a_1} + \text{pK}_{a_2}}{2} = \frac{2,19 + 9,21}{2} = 5,7$$

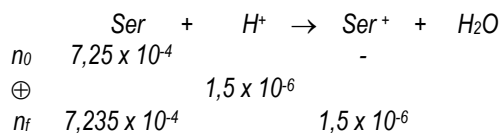
c) moles de Ser = $0,2048 \text{ M} \cdot 1,00 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,048 \times 10^{-4} \text{ moles}$ moles agregados de $\text{OH}^- = 0,15 \text{ M} \cdot 5,0 \times 10^{-4} \text{ L} = 7,5 \times 10^{-5} \text{ moles}$ 

$$M_{\text{Ser}} = \frac{1,298 \times 10^{-4} \text{ moles}}{10 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,01298 \text{ M}$$

$$M_{\text{Ser}^-} = \frac{7,5 \times 10^{-5} \text{ moles}}{10 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,0075 \text{ M}$$

d) El valor de pH en la disolución B está determinado por el par conjugado Ser / Ser^- :

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_2} + \log \left(\frac{[\text{Ser}^-]}{[\text{Ser}]} \right) = 9,21 + \log \left(\frac{0,0075 \text{ M}}{0,01298 \text{ M}} \right) = 8,97$$

e) moles de Ser = $0,2048 \text{ M} \cdot 3,54 \times 10^{-3} \text{ L} = 7,25 \times 10^{-4} \text{ moles}$ moles agregados de $\text{H}^+ = 0,01 \text{ M} \cdot 1,5 \times 10^{-4} \text{ L} = 1,5 \times 10^{-6} \text{ moles}$ 

$$M_{\text{Ser}} = \frac{7,235 \times 10^{-4} \text{ moles}}{10 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,07235 \text{ M}$$

$$M_{\text{Ser}^+} = \frac{1,5 \times 10^{-6} \text{ moles}}{10 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,00015 \text{ M}$$

f) El valor de pH en la disolución C está determinado por el par conjugado $\text{Ser}^+ / \text{Ser}$:

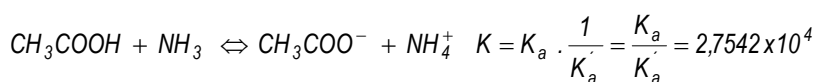
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{Ser}]}{[\text{Ser}^+]}\right) = 2,19 + \log \left(\frac{0,07235 \text{ M}}{0,00015 \text{ M}} \right) = 4,87$$

g) La disolución B presenta mayor capacidad amortiguadora (β) porque el valor de pH cae dentro del rango de $\text{p}K_{a2} \pm 1$.

5.

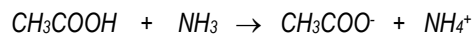
a) $\text{p}K_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,76 \Rightarrow K_a = 1,737801 \times 10^{-5}$

$$\text{p}K_a' (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,20 \Rightarrow K_a' = 6,309573 \times 10^{-10}$$



b) Intervalos: $\text{p}K_a \pm 1$ y $\text{p}K_a' \pm 1$

c) Dado el elevado valor de K, la reacción se desplaza totalmente a la formación de productos:



$$\begin{array}{l} \text{inicial} \quad \underbrace{0,072 \text{ M}}_{\substack{12 \text{ mL} \cdot 0,3 \text{ M} \\ 50 \text{ mL}}} \quad \underbrace{0,01 \text{ M}}_{\substack{5 \text{ mL} \cdot 0,1 \text{ M} \\ 50 \text{ mL}}} \\ \text{final} \quad 0,062 \text{ M} \quad \quad \quad 0,01 \text{ M} \quad 0,01 \text{ M} \end{array}$$

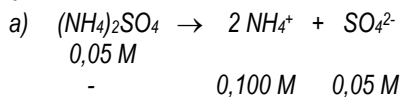
$$\rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) = 4,76 + \log \left(\frac{0,01}{0,062} \right) = 3,97$$

d) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

$$\begin{array}{l} \text{inicial} \quad \underbrace{0,06 \text{ M}}_{\substack{50 \text{ mL} \cdot 0,072 \text{ M} \\ 60 \text{ mL}}} \quad \underbrace{0,05 \text{ M}}_{\substack{10 \text{ mL} \cdot 0,3 \text{ M} \\ 60 \text{ mL}}} \quad \underbrace{8,33 \times 10^{-3} \text{ M}}_{\substack{50 \text{ mL} \cdot 0,01 \text{ M} \\ 60 \text{ mL}}} \\ \text{final} \quad 0,01 \text{ M} \quad \quad \quad 5,833 \cdot 10^{-2} \text{ M} \end{array}$$

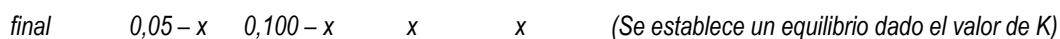
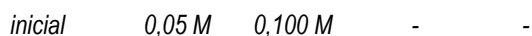
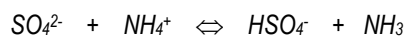
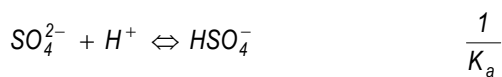
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) = 4,76 + \log \left(\frac{5,833 \times 10^{-2} \text{ M}}{0,01 \text{ M}} \right) = 5,53$$

6.



$$pK_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,99 \Rightarrow K_a = 1,023293 \times 10^{-2}$$

$$pK_a'(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,24 \Rightarrow K_a' = 5,754399 \times 10^{-10}$$

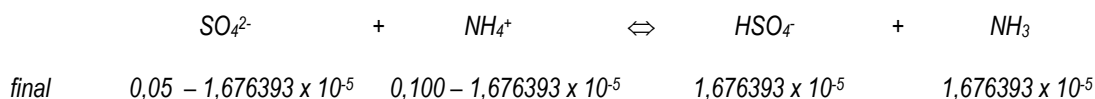


$$K = \frac{x^2}{(0,05 - x) \cdot (0,100 - x)} = \frac{x^2}{x^2 - 0,15 \cdot x + 0,005}$$

$$\Leftrightarrow K \cdot x^2 - 0,15 \cdot K \cdot x + 0,005 \cdot K = x^2$$

$$\Leftrightarrow \underbrace{(1 - K)}_{\approx 1} \cdot x^2 + 0,15 \cdot K \cdot x - 0,005 \cdot K = 0$$

$$x = \frac{-0,15 \cdot K \pm \sqrt{(0,15 \cdot K)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,005 \cdot K)}}{2 \cdot 1} = 1,676393 \times 10^{-5} \text{ M}$$



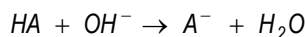
El valor de pH está dado por cualquiera de los dos equilibrios:

$$\text{pH} = pK_{a_2} + \log \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \right) = 1,99 + \log \left(\frac{0,04998324 \text{ M}}{1,676393 \times 10^{-5} \text{ M}} \right) = 5,46$$

$$\text{pH} = pK_a + \log \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right) = 9,24 + \log \left(\frac{1,676393 \times 10^{-5} \text{ M}}{0,09998324 \text{ M}} \right) = 5,46$$

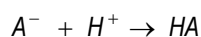
7.

a)



En el punto equivalente : moles_{HA} = moles_{OH⁻}

$$\Rightarrow M_{HA} = \frac{M_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HA}} = \frac{0,0948 M \cdot 15,3 \times 10^{-3} L}{5 \times 10^{-3} L} = 0,2901 M$$



En el punto equivalente : moles_{A⁻} = moles_{H⁺}

$$\Rightarrow M_{A^-} = \frac{M_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{A^-}} = \frac{0,184 M \cdot 13,7 \times 10^{-3} L}{10,0 \times 10^{-3} L} = 0,2521 M$$

b)

Amortiguador I :

$$M_{HA \text{ final}} = \frac{M_{HA \text{ inicial}} \cdot V_{HA \text{ inicial}}}{V_{HA \text{ final}}} = \frac{0,2901 M \cdot 3,2 \times 10^{-3} L}{100 \times 10^{-3} L} = 0,0092832 M$$

$$M_{A^- \text{ final}} = \frac{M_{A^- \text{ inicial}} \cdot V_{A^- \text{ inicial}}}{V_{A^- \text{ final}}} = \frac{0,2521 M \cdot 36 \times 10^{-3} L}{100 \times 10^{-3} L} = 0,090756 M$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = 7,85 + \log\left(\frac{0,090756 M}{0,0092832 M}\right) = 8,84$$

$$[Amortiguador I] = 0,090756 M + 0,0092832 M = 0,100 M$$

Amortiguador II :

$$M_{HA \text{ final}} = \frac{M_{HA \text{ inicial}} \cdot V_{HA \text{ inicial}}}{V_{HA \text{ final}}} = \frac{0,2901 M \cdot 4,8 \times 10^{-3} L}{15,0 \times 10^{-3} L} = 0,092832 M$$

$$M_{A^- \text{ final}} = \frac{M_{A^- \text{ inicial}} \cdot V_{A^- \text{ inicial}}}{V_{A^- \text{ final}}} = \frac{0,2521 M \cdot 1,9 \times 10^{-3} L}{15,0 \times 10^{-3} L} = 0,031933 M$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = 7,85 + \log\left(\frac{0,031933 M}{0,092832 M}\right) = 7,39$$

$$[Amortiguador II] = 0,031933 M + 0,092832 M = 0,124765 M$$

Amortiguador III :

$$M_{HA \text{ final}} = \frac{M_{HA \text{ inicial}} \cdot V_{HA \text{ inicial}}}{V_{HA \text{ final}}} = \frac{0,2901 \text{ M} \cdot 25 \times 10^{-3} \text{ L}}{100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,072525 \text{ M}$$

$$M_{A^- \text{ final}} = \frac{M_{A^- \text{ inicial}} \cdot V_{A^- \text{ inicial}}}{V_{A^- \text{ final}}} = \frac{0,2521 \text{ M} \cdot 29 \times 10^{-3} \text{ L}}{100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,073109 \text{ M}$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = 7,85 + \log\left(\frac{0,073109 \text{ M}}{0,072525 \text{ M}}\right) = 7,8535$$

$$[\text{Amortiguador III}] = 0,073109 \text{ M} + 0,072525 \text{ M} = 0,145634 \text{ M}$$

Amortiguador	I	II	III
Volumen HA (mL)	3,2	4,8	25
Volumen A ⁻ (mL)	36	1,9	29
Volumen final (mL)	100	15,0	100
Concentración del amortiguador (M)	0,100	0,1248	0,1456

- c) El amortiguador III tendrá la mayor capacidad tamponadora porque es el que posee mayor concentración (0,1456 M) y su pH es prácticamente igual al pK_a del par conjugado HA/A⁻.
8. La disolución buffer en este caso presenta un valor de pH igual al valor de pK_a del par conjugado acético/acetato, por lo tanto la concentración de ambas especies en disolución es la misma:

$$0,1 \text{ M} = [HAc] + [Ac^-] = 0,05 \text{ M} + 0,05 \text{ M}$$

En 1 L de disolución, habrá 0,05 moles de HAc y 0,05 moles de Ac⁻.

$$\text{masa de HAc} = 0,05 \text{ moles} \cdot 60 \text{ g.mol}^{-1} = 3 \text{ g}$$

Si se parte de ácido acético glacial:

96 g de HAc ---- 100 g de disolución

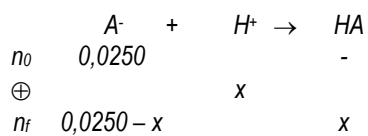
$$3 \text{ g de HAc} \text{ ---- } x \quad \rightarrow \quad x = 3,125 \text{ g de disolución} \quad \rightarrow \quad V_{\text{disolución}} = \frac{3,125 \text{ g}}{1,048 \text{ g.mL}^{-1}} = 2,98 \text{ mL}$$

1 mol de Ac⁻ ---- 1 mol de NaAc

$$\rightarrow \text{masa de NaAc} = 0,05 \text{ moles} \cdot 83 \text{ g.mol}^{-1} = 4,15 \text{ g de acetato de sodio}$$

Disuelvo la masa de acetato de sodio en un pequeño volumen de agua y agrego el volumen calculado de disolución de ácido acético glacial. Previo al enrase con agua en un matraz aforado, controlo el valor de pH y lo ajusto eventualmente con alguna disolución concentrada de ácido o base fuerte. Luego, transfiero el volumen resultante a un matraz aforado de 1 L y enraso.

9.

a) $\text{masa}_{\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,1 \text{ M} \cdot 0,250 \text{ L} \cdot 118,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,9515 \text{ g}$ (que corresponde a 0,0250 moles)

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) = 4,77 + \log \left(\frac{0,0250 - x}{x} \right) = 5,00$$

$$x = 9,265286 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\rightarrow V_{\text{HCl}} = \frac{\text{moles}_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} = \frac{9,265286 \times 10^{-3} \text{ moles}}{0,100 \text{ M}} = 9,265286 \times 10^{-2} \text{ L} \quad (92,65 \text{ mL})$$

b) Se disuelve en primer lugar la masa de acetato de sodio dihidratado en un pequeño volumen de agua. Se agrega lentamente la disolución de ácido clorhídrico, controlando el valor de pH continuamente hasta que el mismo alcance el valor de 5,00. Se transfiere la disolución a un matraz aforado de 250 mL. Idealmente, el volumen en este instante debería ser cercano al volumen final para que, a la hora del enrase, el valor de pH no sufra variaciones.

REPARTIDO N° 6: Gravimetría y precipitación

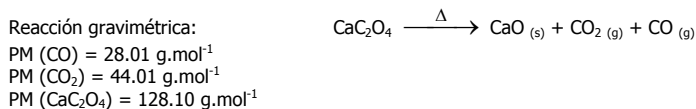
- Una muestra de 0.396 g que contiene cloruro de bario dihidratado fue totalmente disuelta en un volumen total de 50.00 mL. Posteriormente todo el cloruro fue precipitado con una disolución de nitrato de plata y se produjo 0.328 g de cloruro de plata.
 - ¿Qué porcentaje de la muestra representa el cloruro de bario dihidratado?
 - ¿Qué molaridad corresponde al ión bario en la disolución de partida?
 - ¿Qué masa corresponde al agua en la molécula de la muestra original?

$PM (AgCl) = 143.32 \text{ g.mol}^{-1}$
 $PM (BaCl_2 \cdot 2H_2O) = 244.23 \text{ g.mol}^{-1}$
 $PM (H_2O) = 18.01 \text{ g.mol}^{-1}$

Respuesta:

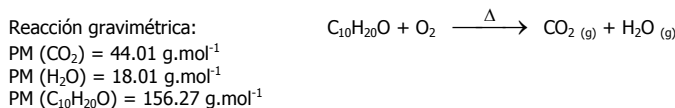
- 70,57 %
- $2,29 \times 10^{-2} \text{ M}$
- $4,12 \times 10^{-2} \text{ g}$

- Una muestra de 0.886 g que contiene oxalato de calcio (CaC_2O_4) fue calcinada a alta temperatura hasta una masa constante que resultó ser de 0.614 g. Calcule qué porcentaje de CaC_2O_4 está presente en la muestra.



Respuesta: 54,60 %

- Al mentol le corresponde la fórmula molecular $C_{10}H_{20}O$. Una muestra de 0.1105 g que contiene mentol se analiza por combustión obteniéndose 0.2829 g de dióxido de carbono y 0.1159 g de agua.
 - Determine la pureza del mentol en la muestra.
 - Determine el porcentaje de oxígeno presente en la muestra.



Respuesta:

- 90,91 %
- 9,30 %

- La sosa para lavar tiene la fórmula molecular $Na_2CO_3 \cdot x H_2O$. Una muestra de 2.558 g de sosa pura, de hidratación desconocida, se calienta a 125 °C hasta obtener una masa constante de 0.948 g que corresponde al carbonato de sodio anhidro. Determine el valor de x. $PM (Na_2CO_3) = 105.99 \text{ g.mol}^{-1}$

Respuesta: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

- Una muestra de 27,73 mg contiene solamente cloruro de hierro (II) y cloruro de potasio. Disuelta en agua, requirió 18,49 mL de disolución de nitrato de plata 0,02237 M para la titulación completa de sus cloruros. Calcule la masa de cloruro de hierro (II) y el porcentaje en masa de hierro en la muestra.

$PM (Fe) = 55,85 \text{ g.mol}^{-1}$
 $PM (FeCl_2) = 126,75 \text{ g.mol}^{-1}$
 $PM (KCl) = 74,55 \text{ g.mol}^{-1}$

Respuesta: 17,61 mg de $FeCl_2$ y 27,98 % de Fe.

- Se disuelve una muestra de 0.410 g de bromuro de potasio impuro en 25.00 mL de agua y se agregan a la disolución 50.00 mL de nitrato de plata 0.0492 N en exceso para precipitar todo el ión bromuro presente en la muestra. De acuerdo al método de Volhard, se requieren 7.50 mL de tiocianato de potasio (KSCN) 0.0600 N para valorar el exceso de plata. Calcule el porcentaje de pureza de la muestra original.

$PM (KBr) = 119.01 \text{ g.mol}^{-1}$

Respuesta: 58,34 %.

- Una toma de 0.1719 g de una materia prima determinada que contiene clorato de magnesio se disuelve y todo el clorato se reduce a cloruro con un reductor adecuado; el cloruro resultante se titula con una solución de nitrato de plata 0.1020 M, gastándose 15.02 mL de dicha disolución. Calcule el porcentaje de magnesio en la materia prima analizada.

$PA (Mg^{2+}) = 24.31 \text{ g.mol}^{-1}$

Respuesta: 10,83 % de Mg.

- Para determinar el contenido de cloruro de calcio y de cloruro de hierro (III) en una muestra se procede de la siguiente manera: 0.4000 g de muestra se disuelve en amoníaco diluido y se calienta a ebullición. El precipitado obtenido se calcina, obteniéndose una masa de óxido de hierro (III) de 0.1090 g. 0.6500 g de la misma muestra se disuelve en 100.00 mL, se toma una alícuota de 10.00 mL y se valora con 9.05 mL de nitrato de plata 0.1000 N, formándose cloruro de plata, precipitado de color blanco. Calcule el porcentaje de cloruro de calcio y de cloruro de hierro (III) en la muestra.

Datos:

$PM (Fe_2O_3) = 159.70 \text{ g.mol}^{-1}$
 $PM (CaCl_2) = 110.99 \text{ g.mol}^{-1}$
 $PM (FeCl_3) = 162.22 \text{ g.mol}^{-1}$

Respuesta: 55,36 % de $FeCl_3$ y 20,15 % de $CaCl_2$.

REPARTIDO N° 6: Gravimetría y precipitación - RESOLUCIÓN

1.

$$\begin{array}{rcl} \text{a)} & 143,32 \text{ g de AgCl} & \text{---} 1 \text{ mol} \\ & 0,328 \text{ g} & \text{---} x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 2,288585 \times 10^{-3} \text{ moles de AgCl}$$

$$1 \text{ mol de AgCl} \text{ ---} 1 \text{ mol de Cl}^- \Rightarrow 2,288585 \times 10^{-3} \text{ moles de Cl}^-$$

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol de BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} & \text{---} & 2 \text{ moles de Cl}^- \\ x' & \text{---} & 2,288585 \times 10^{-3} \text{ moles de Cl}^- \end{array}$$

$$\rightarrow x' = 1,144292 \times 10^{-3} \text{ moles de BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\begin{array}{rcl} 244,23 \text{ g de BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} & \text{---} & 1 \text{ mol} \\ x'' & \text{---} & 1,144292 \times 10^{-3} \text{ moles de BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

$$\rightarrow x'' = 0,279471 \text{ g de BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\begin{array}{rcl} 0,396 \text{ g} & \text{---} & 100 \% \text{ de muestra} \\ 0,279471 \text{ g} & \text{---} & x''' \end{array}$$

$$\rightarrow x''' = 70,57 \% \text{ de BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O en la muestra}$$

$$\text{b)} \quad 1 \text{ mol de BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ ---} 1 \text{ mol de Ba}^{2+}$$

$$\rightarrow M_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{1,144292 \times 10^{-3} \text{ moles}}{50 \times 10^{-3} \text{ L}} = 2,288584 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{c)} & 1 \text{ mol de BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} & \text{---} 2 \text{ moles de H}_2\text{O} \\ & 1,144292 \times 10^{-3} \text{ moles} & \text{---} x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 2,288584 \times 10^{-3} \text{ moles de H}_2\text{O}$$

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol de H}_2\text{O} & \text{---} & 18,01 \text{ g} \\ 2,288584 \times 10^{-3} \text{ moles} & \text{---} & x' \end{array}$$

$$\rightarrow x' = 4,121740 \times 10^{-2} \text{ g de H}_2\text{O}$$

2. Dos de los tres productos son gaseosos, por lo tanto:

$$0,886 - 0,614 = 0,272 \text{ g de mezcla gaseosa}$$

$$1 \text{ mol de mezcla gaseosa} = 1 \text{ mol de CO}_2 + 1 \text{ mol de CO}$$

$$1 \text{ mol de mezcla gaseosa} = 44,01 \text{ g.mol}^{-1} \text{ de CO}_2 + 28,01 \text{ g.mol}^{-1} \text{ de CO} = 72,02 \text{ g}$$

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol de mezcla gaseosa} & \text{---} & 72,02 \text{ g} \\ x & \text{---} & 0,272 \text{ g} \end{array}$$

$$\rightarrow x = 3,776729 \times 10^{-3} \text{ moles de mezcla gaseosa}$$

1 mol de mezcla gaseosa contiene 1 mol de CO₂ y 1 mol de CO, por lo que la reacción gravimétrica produjo:

→ $3,776729 \times 10^{-3}$ moles de CO_2

→ $3,776729 \times 10^{-3}$ moles de CO

Tomo uno de los dos productos, por ejemplo el CO_2 :

1 mol de CO_2 se produjo a partir de 1 mol de CaC_2O_4

→ la muestra contiene $3,776729 \times 10^{-3}$ moles de CaC_2O_4

$1 \text{ mol de } \text{CaC}_2\text{O}_4 \text{ --- } 128,10 \text{ g.mol}^{-1}$
 $3,776729 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{CaC}_2\text{O}_4 \text{ --- } x$

→ $x = 0,483799 \text{ g de } \text{CaC}_2\text{O}_4$

$0,886 \text{ g --- } 100 \% \text{ de muestra}$
 $0,483799 \text{ g --- } x'$

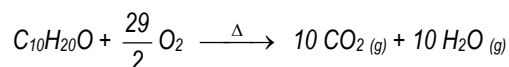
→ $x' = 54,60 \% \text{ de } \text{CaC}_2\text{O}_4 \text{ en la muestra}$

3. La combustión completa del mentol produce CO_2 y H_2O .

a) Todo el carbono del CO_2 proviene del mentol:

$44,01 \text{ g --- } 1 \text{ mol de } \text{CO}_2$
 $0,2829 \text{ g --- } x$

→ $x = 6,428085 \times 10^{-3}$ moles de CO_2



$1 \text{ mol de } \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} \text{ --- } 10 \text{ moles de } \text{CO}_2$
 $x' \text{ --- } 6,428085 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{CO}_2$

→ $x' = 6,428085 \times 10^{-4}$ moles de $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$

$1 \text{ mol de } \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} \text{ --- } 156,27 \text{ g}$
 $6,428085 \times 10^{-4} \text{ moles --- } x''$

→ $x'' = 0,100452 \text{ g de } \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$

$0,1105 \text{ g --- } 100 \% \text{ de muestra}$
 $0,100452 \text{ g --- } x'''$

→ $x''' = 90,91 \% \text{ de } \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} \text{ en la muestra}$

b) El mentol contiene sólo C, H y O.

Se sabe que se produjo $6,428085 \times 10^{-3}$ moles de CO_2 , por lo tanto el mentol contiene $6,428085 \times 10^{-3}$ moles de C.

El H del mentol sólo lo contiene el H_2O producida, por lo tanto:

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol de H}_2\text{O} & \text{----} & 18,01 \text{ g} \\ x & \text{----} & 0,1159 \text{ g} \end{array}$$

$$\rightarrow x = 6,435314 \times 10^{-3} \text{ moles de H}_2\text{O}$$

1 mol de H₂O contiene 2 moles de H

$$\rightarrow 1,287063 \times 10^{-2} \text{ moles de H que provinieron del mentol}$$

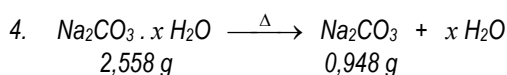
$$m_{\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}} = m_{\text{C}} + m_{\text{H}} + m_{\text{O}}$$

$$m_{\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}} = \underbrace{0,07720773 \text{ g de C}}_{6,428085 \times 10^{-3} \text{ moles} \cdot 12,011 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \underbrace{0,01297231 \text{ g de H}}_{1,287063 \times 10^{-2} \text{ moles} \cdot 1,0079 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + m_{\text{O}}$$

$$m_{\text{O}} = 0,100452 - 0,07720773 - 0,01297231 = 0,01027196 \text{ g de O en el mentol}$$

$$\begin{array}{rcl} 0,1105 \text{ g} & \text{----} & 100 \% \text{ de muestra} \\ 0,01027196 \text{ g} & \text{----} & x' \end{array}$$

$$\rightarrow x' = 9,295891 \% \text{ de O en la muestra}$$



$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 2,558 - 0,948 = 1,610 \text{ g}$$

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol de H}_2\text{O} & \text{----} & 18 \text{ g} \\ x & \text{----} & 1,610 \text{ g} \end{array}$$

$$\rightarrow x = 8,944444 \times 10^{-2} \text{ moles de H}_2\text{O}$$

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol de Na}_2\text{CO}_3 & \text{----} & 105,99 \text{ g} \\ x' & \text{----} & 0,948 \text{ g} \end{array}$$

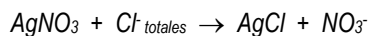
$$\rightarrow x' = 8,944240 \times 10^{-3} \text{ moles de Na}_2\text{CO}_3$$

$$\begin{array}{rcl} 8,944240 \times 10^{-3} \text{ moles de Na}_2\text{CO}_3 & \text{----} & 8,944444 \times 10^{-2} \text{ moles de H}_2\text{O} \\ 1 \text{ mol de Na}_2\text{CO}_3 & \text{----} & x'' \text{ moles de H}_2\text{O} \end{array}$$

$$\rightarrow x'' = 10 \text{ moles de H}_2\text{O}$$

$$\rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$$

5. En primer lugar, se sabe que la estequiometría de la reacción entre el nitrato de plata y los cloruros que aportan el cloruro de potasio y el cloruro ferroso es 1:1 :



$$\text{moles}_{\text{Ag}^+} = \text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ totales}}$$

$$\text{moles}_{\text{Ag}^+} = \text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ FeCl}_2} + \text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ KCl}}$$

$$1 \text{ mol de FeCl}_2 \text{ ---- } 2 \text{ moles de Cl}^- \Rightarrow \text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ FeCl}_2} = 2 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2}$$

$$1 \text{ mol de KCl ---- } 1 \text{ mol de Cl}^- \Rightarrow \text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ KCl}} = \text{moles}_{\text{KCl}}$$

$$\text{moles}_{\text{Ag}^+} = 2 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2} + \text{moles}_{\text{KCl}} = 18,49 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,02237 \text{ M} = 4,136213 \times 10^{-4} \text{ moles} \quad (1)$$

Por otro lado, la muestra inicial de 27 mg está solamente compuesta por las dos sales de cloruro, por lo tanto:

$$27,73 \times 10^{-3} \text{ g} = m_{\text{FeCl}_2} + m_{\text{KCl}}$$

$$27,73 \times 10^{-3} \text{ g} = PM_{\text{FeCl}_2} \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2} + PM_{\text{KCl}} \cdot \text{moles}_{\text{KCl}}$$

$$27,73 \times 10^{-3} \text{ g} = 126,75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2} + 74,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{moles}_{\text{KCl}} \quad (2)$$

$$\begin{cases} 2 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2} + \text{moles}_{\text{KCl}} = 4,136213 \times 10^{-4} \Leftrightarrow \text{moles}_{\text{KCl}} = 4,136213 \times 10^{-4} - 2 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2} \\ 27,73 \times 10^{-3} = 126,75 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2} + 74,55 \cdot \text{moles}_{\text{KCl}} \end{cases}$$

$$\rightarrow 27,73 \times 10^{-3} = 126,75 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2} + 74,55 \cdot (4,136213 \times 10^{-4} - 2 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2})$$

$$\Leftrightarrow 27,73 \times 10^{-3} = 126,75 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2} + 3,083547 \times 10^{-2} - 149,10 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2}$$

$$\Leftrightarrow -3,105470 \times 10^{-3} = -22,35 \cdot \text{moles}_{\text{FeCl}_2}$$

$$\Leftrightarrow \text{moles}_{\text{FeCl}_2} = 1,389472 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de FeCl}_2 \text{ ---- } 126,75 \text{ g} \\ 1,389472 \times 10^{-4} \text{ moles ---- } x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 1,761156 \times 10^{-2} \text{ g de FeCl}_2 \quad (17,61 \text{ mg})$$

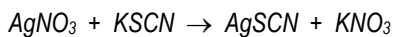
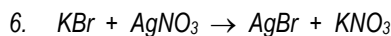
$$1 \text{ mol de FeCl}_2 \text{ ---- } 1 \text{ mol de Fe} \rightarrow 1,389472 \times 10^{-4} \text{ moles de Fe}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de Fe ---- } 55,847 \text{ g} \\ 1,389472 \times 10^{-4} \text{ moles ---- } x' \end{array}$$

$$\rightarrow x' = 7,759784 \times 10^{-3} \text{ g de Fe}$$

$$\begin{array}{l} 27,73 \times 10^{-3} \text{ g} \text{ ---- } 100 \% \text{ de muestra} \\ 7,759784 \times 10^{-3} \text{ g de Fe} \text{ ---- } x'' \end{array}$$

$$\rightarrow x'' = 27,98 \% \text{ de Fe en la muestra}$$



$$eq_{\text{totales AgNO}_3} = 0,0492 \text{ N} \cdot 50,00 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,46 \times 10^{-3} \text{ equivalentes}$$

$$eq_{\text{exceso AgNO}_3} = eq_{\text{KSCN}} = 0,0600 \text{ N} \cdot 7,50 \times 10^{-3} \text{ L} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ equivalentes}$$

$$eq_{\text{reaccionantes AgNO}_3} = eq_{\text{totales AgNO}_3} - eq_{\text{exceso AgNO}_3} = 2,46 \times 10^{-3} - 4,5 \times 10^{-4} = 2,01 \times 10^{-3} \text{ equivalentes}$$

$$eq_{\text{reaccionantes AgNO}_3} = eq_{\text{KBr}} = 2,01 \times 10^{-3} \text{ equivalentes de KBr en la muestra}$$

Las estequiometrías de las dos reacciones precedentes son 1:1, por lo tanto:

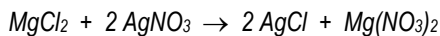
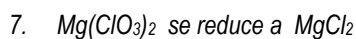
$$eq \text{ de KBr} = \text{moles de KBr} = 2,01 \times 10^{-3} \text{ moles de KBr}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de KBr} \text{ ---- } 119,01 \text{ g} \\ 2,01 \times 10^{-3} \text{ moles} \text{ ---- } x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 2,392101 \times 10^{-1} \text{ g de KBr en la muestra}$$

$$\begin{array}{l} 0,410 \text{ g} \text{ ---- } 100 \% \text{ de muestra} \\ 0,2392101 \text{ g} \text{ ---- } x'' \end{array}$$

$$\rightarrow x'' = 58,343927 \% \text{ de KBr en la muestra}$$



$$\text{moles de AgNO}_3 \text{ reaccionantes} = 0,1020 \text{ M} \cdot 15,02 \times 10^{-3} \text{ L} = 1,532040 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 2 \text{ moles de AgNO}_3 \text{ ---- } 1 \text{ mol de MgCl}_2 \\ 1,532040 \times 10^{-3} \text{ moles} \text{ ---- } x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 7,6602 \times 10^{-4} \text{ moles de MgCl}_2$$

$$1 \text{ mol de MgCl}_2 \text{ ---- } 1 \text{ mol de Mg}(\text{ClO}_3)_2 \text{ ---- } 1 \text{ mol de Mg}^{2+}$$

$$\rightarrow 7,6602 \times 10^{-4} \text{ moles de Mg}^{2+}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de Mg}^{2+} \text{ ---- } 24,31 \text{ g} \\ 7,6602 \times 10^{-4} \text{ moles ---- } x' \end{array}$$

$$\rightarrow x' = 1,862146 \times 10^{-2} \text{ g de Mg}^{2+} \text{ en la muestra}$$

$$\begin{array}{l} 0,1719 \text{ g ---- } 100 \% \text{ de muestra} \\ 1,862146 \times 10^{-2} \text{ g ---- } x'' \end{array}$$

$$\rightarrow x'' = 10,832728 \% \text{ de Mg}^{2+} \text{ en la muestra}$$

8. A partir de 0,400 g de muestra que contiene CaCl_2 y FeCl_3 , se obtiene 0,1090 g de Fe_2O_3 luego de una calcinación:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de Fe}_2\text{O}_3 \text{ ---- } 159,70 \text{ g} \\ x \text{ ---- } 0,1090 \text{ g} \end{array}$$

$$\rightarrow x = 6,825297 \times 10^{-4} \text{ moles de Fe}_2\text{O}_3$$

Todo el hierro presente en el óxido férrico provino del cloruro correspondiente, por lo tanto:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de Fe}_2\text{O}_3 \text{ ---- } 2 \text{ moles de FeCl}_3 \\ 6,825297 \times 10^{-4} \text{ moles ---- } x' \end{array}$$

$$\rightarrow x' = 1,365059 \times 10^{-3} \text{ moles de FeCl}_3$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de FeCl}_3 \text{ ---- } 162,22 \text{ g} \\ 1,365059 \times 10^{-3} \text{ moles ---- } x'' \end{array}$$

$$\rightarrow x'' = 0,2214399 \text{ g de FeCl}_3$$

$$\begin{array}{l} 0,400 \text{ g ---- } 100 \% \text{ de la muestra} \\ 0,2214399 \text{ g ---- } x'' \end{array}$$

$$\rightarrow x'' = 55,36 \% \text{ de FeCl}_3 \text{ en la muestra}$$

A partir de 0,6500 g de la misma muestra disuelta en 100,00 mL, se determinan los cloruros totales mediante una titulación argentométrica en una alícuota de 10,00 mL:

$$eq_{\text{Ag}^+} = eq_{\text{Cl}^- \text{ en 10 mL de toma}}$$

$$eq_{\text{Cl}^- \text{ en 10 mL de toma}} = 9,05 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,1000 \text{ N} = 9,05 \times 10^{-4} \text{ equivalentes}$$

Por lo tanto :

$$eq_{\text{Cl}^- \text{ totales en 100 mL de toma}} = 9,05 \times 10^{-3} \text{ equivalentes}$$

$$eq_{\text{Cl}^- \text{ totales en 100 mL de toma}} = \text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ totales en 100 mL de toma}} = \text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ FeCl}_3} + \text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ CaCl}_2}$$

$$\text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ FeCl}_3} + \text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ CaCl}_2} = 9,05 \times 10^{-3} \text{ moles}_{\text{Cl}^- \text{ totales en 100 mL de toma}}$$

Para determinar los cloruros que aporta el cloruro férrico, se emplean los datos de la muestra de 0,400 g:

$$\begin{array}{l} 0,400 \text{ g} \text{ ---- } 1,365059 \times 10^{-3} \text{ moles de FeCl}_3 \\ 0,6500 \text{ g} \text{ ---- } x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 2,218221 \times 10^{-3} \text{ moles de FeCl}_3 \text{ en } 0,6500 \text{ g de muestra}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de FeCl}_3 \text{ ---- } 3 \text{ moles de Cl}^- \\ 2,218221 \times 10^{-3} \text{ moles ---- } x' \end{array}$$

$$\rightarrow x' = 6,654663 \times 10^{-3} \text{ moles de Cl}^- \text{ que aporta el FeCl}_3 \text{ en } 0,6500 \text{ g de muestra}$$

$$\text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ FeCl}_3} + \text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ CaCl}_2} = 9,05 \times 10^{-3} \text{ moles}_{\text{Cl}^- \text{ totales en } 100 \text{ mL de toma}}$$

$$6,654663 \times 10^{-3} \text{ moles} + \text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ CaCl}_2} = 9,05 \times 10^{-3} \text{ moles}_{\text{Cl}^- \text{ totales en } 100 \text{ mL de toma}}$$

$$\Rightarrow \text{moles}_{\text{Cl}^- \text{ CaCl}_2} = 2,395337 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 2 \text{ moles de Cl}^- \text{ ---- } 1 \text{ mol de CaCl}_2 \\ 2,395337 \times 10^{-3} \text{ moles ---- } x'' \end{array}$$

$$\rightarrow x'' = 1,197668 \times 10^{-3} \text{ moles de CaCl}_2 \text{ en } 0,6500 \text{ g de muestra}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de CaCl}_2 \text{ ---- } 110,99 \text{ g} \\ 1,197668 \times 10^{-3} \text{ moles ---- } x''' \end{array}$$

$$\rightarrow x''' = 0,1329292 \text{ g de CaCl}_2 \text{ en } 0,6500 \text{ g de muestra}$$

$$\begin{array}{l} 0,6500 \text{ g} \text{ ---- } 100 \% \text{ de la muestra} \\ 0,1329292 \text{ g} \text{ ---- } x'''' \end{array}$$

$$\rightarrow x'''' = 20,45 \% \text{ de CaCl}_2 \text{ en la muestra}$$

REPARTIDO N° 7: Titulaciones complejométricas

1. 50.0 mL de una disolución que contiene ión níquel (Ni^{2+}) se trata con 25 mL de EDTA 0.050 M para complejar todo el Ni^{2+} y dejar un exceso de EDTA en la disolución. Dicho exceso se titula por retroceso y para ello se requieren 5.00 mL de ión zinc (Zn^{2+}) 0.050 M. ¿Cuál es la concentración de Ni^{2+} en la disolución original?

Respuesta: 0,02 M.

2. Para titular 50.0 mL de una disolución de 500 mL que contiene 0.450 g de sulfato de magnesio, se requieren 37.6 mL de una disolución de EDTA. ¿Cuántos miligramos de carbonato de calcio reaccionarán con 1.00 mL de la disolución anterior?

PM (MgSO_4) = 120.376 g.mol⁻¹

PM (CaCO_3) = 100.088 g.mol⁻¹

Respuesta: 0,9951mg.

3. Se desea determinar la concentración de una disolución de un metal M^{2+} para lo cual se dispone de una disolución de amoníaco y de EDTA como posibles agentes valorantes. Explique qué debe considerar para seleccionar uno de ellos y elija el más adecuado.

Constantes de formación

$[\text{M}(\text{NH}_3)]^{2+} = 1 \times 10^4$

$[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^{2+} = 1 \times 10^3$

$[\text{M}(\text{NH}_3)_3]^{2+} = 1 \times 10^3$

$[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 1 \times 10^2$

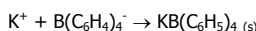
$[\text{MEDTA}]^{2-} = 1 \times 10^{19}$

4. Se diluyeron 0.3265 g de una sal de fosfato de níquel en 100.00 mL de disolución. Se efectuó una valoración, colocándose en un matraz 10.00 mL de una disolución de EDTA, 5.00 mL de la disolución de níquel, 5.0 mL de disolución amortiguadora pH 10 y una punta de espátula de NET, obteniéndose un gasto de 2.06 mL de una disolución de sulfato de magnesio heptahidratado 0.01256 M. Una toma de 10.03 mL de la disolución de EDTA se estandarizó obteniéndose un gasto de 7.98 mL de la misma disolución de sulfato de magnesio heptahidratado. Determine la pureza de la sal de fosfato de níquel.

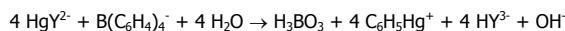
PM ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) = 366,068 g.mol⁻¹

Respuesta: 55,35 %.

5. El ión potasio contenido en una muestra de 250.0 mL de agua mineral se precipitó con tetrafenilborato de sodio:



El precipitado se filtró, se lavó y se redisolvió en un disolvente orgánico. Se añadió un exceso del quelato mercurio (II) - EDTA:



El EDTA liberado se tituló con 29.64 mL de Mg^{2+} 0.05881 M. Calcule la concentración de K^+ en partes por millón.

PA (K) = 39.102 g.mol⁻¹

Respuesta: 68,16 ppm de K^+ .

6. El cromel es una aleación formada por níquel, hierro y cromo. Una muestra de 0.6472 g se disolvió y se diluyó hasta 250.0 mL. Al mezclar una alícuota de 50.00 mL de EDTA 0.05182 M con 50.00 mL de muestra diluida, se quelaron los tres iones, necesitándose 5.11 mL de disolución de cobre (II) 0.06241 M en una titulación por retroceso. El cromo en una segunda alícuota de 50.00 mL se enmascaró con la adición de hexametilentetramina; la titulación del hierro y níquel requirió 36.28 mL de EDTA 0.05182 M. El hierro y el cromo se enmascaron con pirofosfato en una tercera alícuota de 50.00 mL, y el níquel se tituló con 25.91 mL de la disolución de EDTA. Calcule los porcentajes de los tres metales en la aleación.

Respuesta: 59,09 % de Ni ; 23,65 % de Fe ; 17,26 % de Cr.

7. Una muestra de orina de 24 horas se diluyó hasta 2 L. Después de ajustar el pH de la disolución a 10, se tituló una alícuota de 10.00 mL con 26.81 mL de una disolución de EDTA 0.003474 M. El calcio de una segunda alícuota de 10.00 mL se precipitó como oxalato de calcio (CaC_2O_4), se redisolvió en ácido y se tituló con 11.63 mL de la misma disolución de EDTA. Si se considera que en la orina de un paciente normal, los valores de calcio y magnesio están entre los 50 y 400 mg y entre los 15 y 300 mg respectivamente, ¿la muestra de orina corresponde a un paciente normal?

PA (Mg) = 24.305 g.mol⁻¹

PA (Ca) = 40.08 g.mol⁻¹

Respuesta: 256,35 mg de Mg y 323,87 mg de Ca \Rightarrow paciente normal.

8. 50.0 mL de una disolución que contiene Ni^{+2} y Zn^{+2} se trata con 25 mL de EDTA 0.0452 M a fin de complejar todo el metal en disolución. El exceso de EDTA sin reaccionar requiere 12.4 mL de disolución de Mg^{+2} 0.0123 M para que reaccione completamente. A continuación, se añade un exceso de 2,3-dimercapto-1-propanol para desplazar el EDTA de su complejo con zinc. Se requiere un volumen adicional de 29.2 mL de la misma disolución de Mg^{+2} para reaccionar con el EDTA liberado. Calcule la molaridad de Ni^{+2} y Zn^{+2} en la disolución de partida.

Respuesta: $[\text{Zn}^{2+}] = 7,18 \text{ mM}$; $[\text{Ni}^{2+}] = 12,37 \text{ mM}$.

REPARTIDO N° 7: Titulaciones complejométricas - RESOLUCIÓN

$$1. \text{ moles}_{\text{EDTA totales}} = 25 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,050 \text{ M} = 1,25 \times 10^{-3}$$

La estequiometría en la formación de complejos entre el EDTA y los cationes metálicos es 1:1, por lo tanto:

$$\text{moles}_{\text{EDTA exceso}} = \text{moles}_{\text{Zn}^{2+}} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,050 \text{ M} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Ni}^{2+}\text{]}} = \text{moles}_{\text{EDTA totales}} - \text{moles}_{\text{EDTA exceso}} = 1,25 \times 10^{-3} - 2,5 \times 10^{-4} = 1 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Ni}^{2+}\text{]}} = \text{moles}_{\text{Ni}^{2+}} = 1 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$M_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ moles}}{50,0 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,02 \text{ M}$$

$$2. \begin{array}{l} 500 \text{ mL} \text{ ---- } 0,450 \text{ g} \\ 50 \text{ mL} \text{ ---- } x \quad \rightarrow 0,0450 \text{ g} \end{array}$$

$$\rightarrow M_{\text{MgSO}_4} = \frac{0,0450 \text{ g}}{120,376 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 50,0 \times 10^{-3} \text{ L}} = 7,476573 \times 10^{-3} \text{ M}$$

La estequiometría en la formación de complejos entre el EDTA y el Mg^{2+} es 1:1, por lo tanto:

$$\text{moles}_{\text{MgSO}_4} = \text{moles}_{\text{EDTA}}$$

$$M_{\text{EDTA}} = \frac{M_{\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{EDTA}}} = \frac{7,476573 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot 50,0 \text{ mL}}{37,6 \text{ mL}} = 9,942251 \times 10^{-3} \text{ M}$$

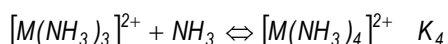
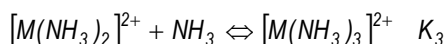
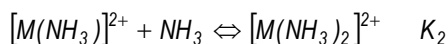
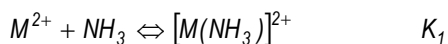
De igual modo, la estequiometría en la formación de complejos entre el EDTA y el Ca^{2+} es 1:1, por lo tanto:

$$\text{moles}_{\text{CaCO}_3} = \text{moles}_{\text{EDTA}}$$

$$m_{\text{CaCO}_3} = M_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot PM_{\text{CaCO}_3}$$

$$m_{\text{CaCO}_3} = 9,942251 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot 1,00 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 100,088 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,9510000 \times 10^{-4} \text{ g} (0,9951 \text{ mg})$$

$$3. \text{ M}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons [\text{MY}]^{2-} \quad K_f = 1 \times 10^{19}$$



$$\text{M}^{2+} + 4 \text{ NH}_3 \rightleftharpoons [\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \quad \beta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 1 \times 10^{12}$$

La constante de formación del complejo metal – EDTA es 10^7 veces mayor que la constante de formación global del complejo metal – amoníaco, por lo que el agente valorante más adecuado es el EDTA.

$$4. \quad M_{\text{EDTA}} = \frac{M_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \cdot G_{\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{T_{\text{EDTA}}} = \frac{0,01256 \text{ M} \cdot 7,98 \text{ mL}}{10,03 \text{ mL}} = 9,992901 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{moles}_{\text{EDTA totales}} = 10,00 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 9,992901 \times 10^{-3} \text{ M} = 9,992901 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\text{moles}_{\text{EDTA exceso}} = \text{moles}_{\text{Mg}^{2+}} = 2,06 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,01256 \text{ M} = 2,58736 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Ni}^{2+}] \text{ en 5 mL de toma}} = \text{moles}_{\text{EDTA totales}} - \text{moles}_{\text{EDTA exceso}} = 9,992901 \times 10^{-5} - 2,58736 \times 10^{-5}$$

$$\text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Ni}^{2+}] \text{ en 5 mL de toma}} = \text{moles}_{\text{Ni}^{2+} \text{ en 5 mL de toma}} = 7,405541 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\Rightarrow \text{moles}_{\text{Ni}^{2+} \text{ en 100 mL de toma}} = 1,481108 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 3 \text{ moles de Ni}^{2+} \text{ ---- } 1 \text{ mol de Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \\ 1,481108 \times 10^{-3} \text{ moles ---- } x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 4,937027 \times 10^{-4} \text{ moles de Ni}_3(\text{PO}_4)_2$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ ---- } 366,068 \text{ g} \\ 4,937027 \times 10^{-4} \text{ moles ---- } x' \end{array}$$

$$\rightarrow x' = 0,1807288 \text{ g de Ni}_3(\text{PO}_4)_2$$

$$\begin{array}{l} 0,3265 \text{ g ---- } 100 \% \text{ de la sal} \\ 0,1807288 \text{ g ---- } x'' \end{array}$$

$$\rightarrow x'' = 55,35 \% \text{ de Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ en la sal.}$$

$$5. \quad \text{moles}_{\text{EDTA liberado (HY}^{3-})} = \text{moles}_{\text{Mg}^{2+}} = 0,05881 \text{ M} \cdot 29,64 \times 10^{-3} \text{ L} = 1,743128 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 4 \text{ moles de HY}^{3-} \text{ ---- } 1 \text{ mol de B(C}_6\text{H}_4)_4^- \text{ ---- } 1 \text{ mol de K}^+ \\ 1,743128 \times 10^{-3} \text{ moles ---- } x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 4,357820 \times 10^{-4} \text{ moles de K}^+$$

$$\begin{array}{l} 250 \text{ mL ---- } 4,357820 \times 10^{-4} \text{ moles} \\ 10^6 \text{ mL ---- } x' \end{array}$$

$$\rightarrow x' = 1,743128 \text{ moles de K}^+ \text{ en } 10^6 \text{ mL de disolución}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de K}^+ \text{ ---- } 39,102 \text{ g} \\ 1,743128 \text{ moles ---- } x'' \end{array}$$

$$\rightarrow x'' = 68,159791 \text{ g de K}^+ \text{ en } 10^6 \text{ mL de disolución } (\approx 10^6 \text{ g de disolución}) \Rightarrow 68,16 \text{ ppm}$$

$$6. \quad \text{moles}_{\text{EDTA totales}} = 50,00 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,05182 \text{ M} = 2,591 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\text{moles}_{\text{EDTA exceso}} = \text{moles}_{\text{Cu}^{2+}} = 5,11 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,06241 \text{ M} = 3,189151 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\left[\text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Fe}^{2+}] } + \text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Cr}^{3+}] } + \text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Ni}^{2+}] } \right] \text{ en } 50 \text{ mL} \quad (A)$$

$$(A) = \left[\text{moles}_{\text{Fe}^{2+}} + \text{moles}_{\text{Cr}^{3+}} + \text{moles}_{\text{Ni}^{2+}} \right] \text{ en } 50 \text{ mL} = 2,272085 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad (1)$$

El cromo se enmascara en una segunda alícuota, por lo tanto:

$$\left[\text{moles}_{\text{Fe}^{2+}} + \text{moles}_{\text{Ni}^{2+}} \right] \text{ en } 50 \text{ mL} = 36,28 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,05182 \text{ M} = 1,880030 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad (2)$$

El hierro y el cromo se enmascaran en una tercera alícuota, por lo tanto:

$$\text{moles}_{\text{Ni}^{2+} \text{ en } 50 \text{ mL}} = 25,91 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,05182 \text{ M} = 1,342656 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad (3)$$

$$\Rightarrow \text{moles}_{\text{Cr}^{3+} \text{ en } 50 \text{ mL}} = (1) - (2) = 3,920550 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\Rightarrow \text{moles}_{\text{Fe}^{2+} \text{ en } 50 \text{ mL}} = (2) - (3) = 5,373740 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$2,272085 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad \text{---} \quad 100 \%$$

$$1,342656 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad \text{---} \quad x$$

→ $x = 59,09 \%$ de níquel presente en la aleación

$$2,272085 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad \text{---} \quad 100 \%$$

$$3,920550 \times 10^{-4} \text{ moles} \quad \text{---} \quad x'$$

→ $x' = 17,26 \%$ de cromo presente en la aleación

$$2,272085 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad \text{---} \quad 100 \%$$

$$5,373740 \times 10^{-4} \text{ moles} \quad \text{---} \quad x''$$

→ $x'' = 23,65 \%$ de hierro presente en la aleación

7. A partir de la segunda alícuota de 10 mL, se puede determinar los moles de Ca^{2+} ya que el mismo fue precipitado totalmente como oxalato de calcio y finalmente redissuelto para su determinación con EDTA:

$$\text{moles}_{\text{Ca}^{2+}} = \text{moles}_{\text{EDTA}} = 11,63 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 3,474 \times 10^{-3} \text{ M} = 4,040262 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{l} 10 \times 10^{-3} \text{ L} \quad \text{---} \quad 4,040262 \times 10^{-5} \text{ moles de Ca}^{2+} \\ 2 \text{ L} \quad \text{---} \quad x \end{array}$$

→ $x = 8,080524 \times 10^{-3} \text{ moles de Ca}^{2+} \text{ en } 2 \text{ L de orina}$

$$1 \text{ mol de Ca} \quad \text{---} \quad 40,08 \text{ g}$$

$$8,080524 \times 10^{-3} \text{ moles} \quad \text{---} \quad x'$$

$$\rightarrow x' = 0,3238674 \text{ g de Ca}^{2+} \text{ (323,87 mg)}$$

$$\text{moles}_{\text{Mg}^{2+} \text{ en } 10 \text{ mL}} = \text{moles}_{\text{EDTA totales}} - \text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Ca}^{2+}]}$$

$$\text{moles}_{\text{Mg}^{2+} \text{ en } 10 \text{ mL}} = 26,81 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 3,474 \times 10^{-3} \text{ M} - 4,040262 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\text{moles}_{\text{Mg}^{2+} \text{ en } 10 \text{ mL}} = 5,273532 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{ccc} 10 \times 10^{-3} \text{ L} & \text{----} & 5,273532 \times 10^{-5} \text{ moles de Mg}^{2+} \\ 2 \text{ L} & \text{----} & x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 1,054706 \times 10^{-2} \text{ moles de Mg}^{2+} \text{ en } 2 \text{ L de orina}$$

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ mol de Mg} & \text{----} & 24,305 \text{ g} \\ 1,054706 \times 10^{-3} \text{ moles} & \text{----} & x' \end{array}$$

$$\rightarrow x' = 0,2563463 \text{ g de Mg}^{2+} \text{ (256,35 mg)}$$

\Rightarrow La muestra de orina corresponde a un paciente normal

$$8. \quad \text{moles}_{\text{EDTA totales}} = 25,00 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,0452 \text{ M} = 1,13 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\text{moles}_{\text{EDTA exceso}} = \text{moles}_{\text{Mg}^{2+}} = 12,4 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,0123 \text{ M} = 1,5252 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\left[\text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Zn}^{2+}]} + \text{moles}_{\text{complejo [EDTA-Ni}^{2+}]} \right] \text{ en } 50 \text{ mL} \quad (A)$$

$$(A) = \left[\text{moles}_{\text{Zn}^{2+}} + \text{moles}_{\text{Ni}^{2+}} \right] \text{ en } 50 \text{ mL} = 9,7748 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Los moles de Zn^{2+} se pueden determinar a partir de los moles de EDTA desplazados:

$$\text{moles}_{\text{EDTA desplazado}} = \text{moles}_{\text{Zn}^{2+} \text{ en } 50 \text{ mL}} = \text{moles}_{\text{Mg}^{2+}} = 29,2 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,0123 \text{ M} = 3,5916 \times 10^{-4} \text{ moles} \quad (B)$$

$$\Rightarrow \text{moles}_{\text{Ni}^{2+} \text{ en } 50 \text{ mL}} = (A) - (B) = 6,1832 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$M_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{3,5916 \times 10^{-4} \text{ moles}}{50 \times 10^{-3} \text{ L}} = 7,1832 \times 10^{-3} \quad M_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{6,1832 \times 10^{-4} \text{ moles}}{50 \times 10^{-3} \text{ L}} = 1,23664 \times 10^{-2} \text{ M}$$

REPARTIDO N° 8: Titulaciones redox

1. Los grupos nitro (NO_2) de la nitroglicerina, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3(\text{NO}_2)_3$, son reducidos cuantitativamente en medio alcalino por una disolución titanosa dando como producto $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3(\text{NH}_2)_3$. Una muestra de 1.000 g de esta sustancia fue disuelta en metanol hasta un volumen de 100.00 mL. Una alícuota de 10.0 mL fue tratada entonces con 25.0 mL de disolución de cloruro de titanio (III) 0.0509 N. El exceso de ión titanoso fue valorado por retroceso con 10.6 mL de una disolución de hierro (III) 0.0906 N. Calcule el porcentaje en masa de nitroglicerina en la muestra.
 $\text{PM}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3(\text{NO}_2)_3) = 227.082 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. El ión titanoso (Ti^{3+}) se oxida a ión titánico (Ti^{4+}).

Respuesta: 3,94 %.

2. Se desea determinar la molaridad de una disolución de peróxido de hidrógeno para lo cual se valora en medio ácido 10.00 mL de la misma con una disolución de permanganato de potasio, obteniéndose un gasto de 8.32 mL. Anteriormente, una toma de 5.00 mL del agente titulante se valoró con ácido oxálico dihidratado, consumiéndose de este último la misma cantidad de equivalentes que neutralizan una alícuota de 10.00 mL de hidróxido de potasio 0.067 N. En medio ácido: $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2$

Respuesta: $5,57 \times 10^{-2} \text{ M}$.

3. Cuando se hacen pasar 25.00 mL de una disolución problema a través de un reductor de Jones, el molibdato (MoO_4^{2-}) se convierte en el catión molibdeno (III). El filtrado requiere en medio ácido 16.43 mL de disolución de permanganato 0.01033 M para alcanzar el punto final. Halle la molaridad del molibdato en la disolución original. En medio ácido: $\text{MnO}_4^- + \text{Mo}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{MoO}_2^{2+}$

Respuesta: $1,13 \times 10^{-2} \text{ M}$.

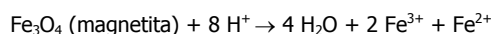
4. En una industria de jugos envasados, se desea conocer la concentración de 50 mL de una disolución de glucosa desconocida. El análisis de la misma (y de otros azúcares reductores) se llevó a cabo allí utilizando una titulación por retroceso con triyoduro. Se agregó a la disolución de glucosa un volumen en exceso de 75.00 mL de disolución patrón de triyoduro 0.328 M en medio alcalino. La disolución resultante se acidificó y el exceso de triyoduro se tituló con 18.27 mL de disolución de tiosulfato patrón 0.528 M. Calcule la molaridad de la disolución original. En medio alcalino: Glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) / Gluconato ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$), Triyoduro (I_3^-) / Ioduro (I^-)
 En medio ácido: Tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) / Tetratiónato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$), Triyoduro (I_3^-) / Ioduro (I^-)

Respuesta: $3,96 \times 10^{-1} \text{ M}$.

5. Una disolución acuosa de glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) de 100.00 mg se hace reaccionar con 50.00 mL de ión cerio (IV) 0.0837 M en ácido perclórico 4 M a 60°C durante 15 minutos con el fin de oxidar el glicerol a ácido fórmico (HCOOH). Para alcanzar el punto final con la ferroína en la titulación del exceso de titulante, se requieren 12.11 mL de ión ferroso 0.0448 M. ¿Cuál es el porcentaje en masa de glicerol en la muestra problema?
 $\text{PM}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 92.093 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
 En medio ácido: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{Ce}^{3+}$

Respuesta: 41,93 %.

6. Una muestra de 0.500 g de un meteorito se disuelve en ácido dando la siguiente reacción:



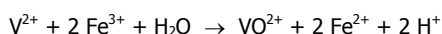
La valoración de la disolución consume 15.00 mL de permanganato de potasio 0.1200 N. Calcule el porcentaje de magnetita (óxido mixto de hierro (II) y hierro (III)) en la muestra. $\text{PM}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 231.537 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Respuesta: 83,35 %.

7. Una muestra de 0.1462 g de alambre de hierro puro fue disuelta en ácido de manera que todo el hierro fue convertido en hierro (II). La disolución resultante de ión ferroso requirió 30.62 mL de disolución de dicromato de potasio para su titulación. Calcule la molaridad de la disolución de dicromato de potasio.
 $\text{PA}(\text{Fe}) = 55.847 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
 En medio ácido: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

Respuesta: $1,42 \times 10^{-2} \text{ M}$.

8. Una muestra de 0.9500 g de mineral de vanadio (óxido de vanadio (V)) se disuelve en ácido y se pasa por un reductor de Jones. El vanadio reducido se recoge sobre alumbre férrico en exceso:

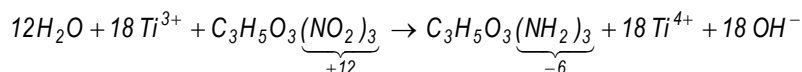
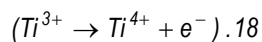
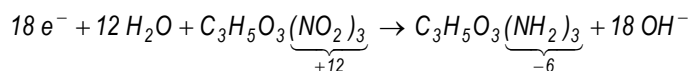


El VO^{2+} y el hierro (II) obtenidos se valoran con 27.10 mL de permanganato de potasio 0.09250 N. Calcule el porcentaje de óxido de vanadio (V) en el mineral. $\text{PM}(\text{V}_2\text{O}_5) = 181.879 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. En medio ácido: $\text{VO}^{2+} \rightarrow \text{VO}_3^-$.

Respuesta: 8 %.

REPARTIDO N° 8: Titulaciones redox - RESOLUCIÓN

1.



$$eq_{Ti^{3+} \text{ totales}} = 25,0 \times 10^{-3} L \cdot 0,0509 N = 1,2725 \times 10^{-3} \text{ equivalentes}$$

$$eq_{Ti^{3+} \text{ en exceso}} = eq_{Fe^{3+}} = 10,6 \times 10^{-3} L \cdot 0,0906 N = 9,6036 \times 10^{-4} \text{ equivalentes}$$

$$eq_{Ti^{3+} \text{ que redujeron la nitroglicerina}} = 3,1214 \times 10^{-4} \text{ equivalentes} = eq_{\text{nitroglicerina en 10 mL}}$$

$$eq_{\text{nitroglicerina}} = \frac{m_{\text{nitroglicerina}}}{PE_{\text{nitroglicerina}}} \Leftrightarrow m_{\text{nitroglicerina}} = eq_{\text{nitroglicerina}} \cdot PE_{\text{nitroglicerina}}$$

$$m_{\text{nitroglicerina en 10 mL}} = eq_{\text{nitroglicerina en 10 mL}} \cdot \frac{PM_{\text{nitroglicerina}}}{i} = 3,1214 \times 10^{-4} \text{ eq} \cdot \frac{227,082 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{18 \text{ eq} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,937854 \times 10^{-3} \text{ g}$$

$$\Rightarrow m_{\text{nitroglicerina en 100 mL}} = 3,937854 \times 10^{-2} \text{ g}$$

$$\begin{array}{ccc} 1,000 \text{ g} & \text{---} & 100 \% \text{ de la muestra} \\ 3,937854 \times 10^{-2} \text{ g} & \text{---} & x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 3,937854 \% \text{ de nitroglicerina en la muestra}$$

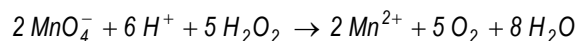
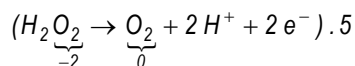
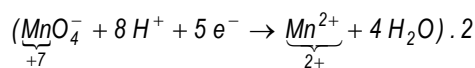
2. En el punto equivalente:

$$eq_{KOH} = eq_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 0,067 N \cdot 10 \times 10^{-3} L = 6,7 \times 10^{-4} \text{ eq}$$

Si se consumen $6,7 \times 10^{-4}$ equivalentes de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, en la toma de 5 mL de $KMnO_4$ hay la misma cantidad de equivalentes de $KMnO_4$.

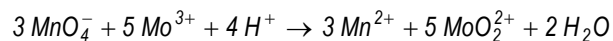
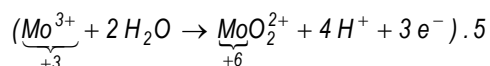
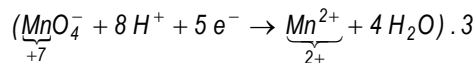
$$\Rightarrow N_{KMnO_4} = \frac{6,7 \times 10^{-4} \text{ equivalentes}}{5,00 \times 10^{-3} L} = 0,134 N$$

$$\Rightarrow N_{H_2O_2} = \frac{N_{KMnO_4} \cdot G_{KMnO_4}}{T_{H_2O_2}} = \frac{0,134 N \cdot 8,32 \text{ mL}}{10,00 \text{ mL}} = 0,111488 N$$



$$\Rightarrow M_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}_2}}{i} = \frac{0,111488}{2} = 0,055744 \text{ M}$$

3.

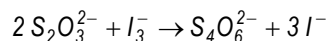
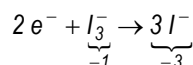
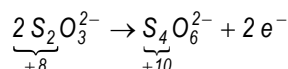
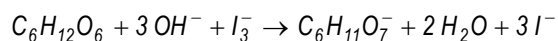
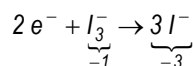
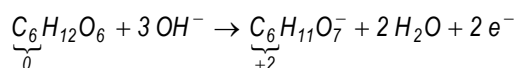


$$0,01033 \text{ M} \cdot 16,43 \times 10^{-3} \text{ L de MnO}_4^- \text{ ---- } x$$

$$\rightarrow x = 2,828698 \times 10^{-4} \text{ moles de Mo}^{3+}$$

$$M_{\text{molibdato}} = \frac{2,828698 \times 10^{-4} \text{ moles}}{25,00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,01131479 \text{ M}$$

4.



Se sabe que en el punto equivalente:

$$0,528 \text{ M} \cdot 18,27 \times 10^{-3} \text{ L de S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ ---- } x$$

$$\rightarrow x = \text{moles en exceso de I}_3^- = 4,82328 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\text{moles en exceso de I}_3^- = \text{moles totales de I}_3^- - \text{moles de I}_3^- \text{ que reaccionaron con la glucosa}$$

\Leftrightarrow moles de I_3^- que reaccionaron con la glucosa = moles totales de I_3^- - moles en exceso de I_3^-

moles de I_3^- que reaccionaron con la glucosa = $0,328 \text{ M} \cdot 75,00 \times 10^{-3} \text{ L} - 4,82328 \times 10^{-3} \text{ moles}$

moles de I_3^- que reaccionaron con la glucosa = $1,1977672 \times 10^{-2} \text{ moles}$

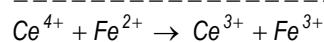
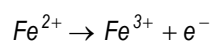
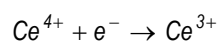
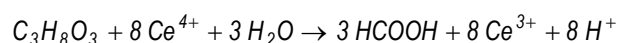
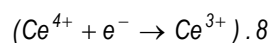
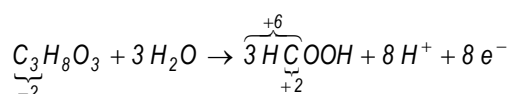
Se sabe que en el punto equivalente:

1 mol de $C_6H_{12}O_6$ ---- 1 mol de I_3^-

$\Rightarrow 1,1977672 \times 10^{-2} \text{ moles de glucosa están presentes en los } 50 \text{ mL de disolución}$

$\Rightarrow \text{Molaridad de glucosa} = 0,3955344 \text{ M}$

5.



moles totales de $Ce^{4+} = 0,0837 \text{ M} \cdot 50,00 \times 10^{-3} \text{ L} = 4,185 \times 10^{-3} \text{ moles}$

En el punto equivalente:

1 mol de Ce^{4+} ---- 1 mol de Fe^{2+}

$\Rightarrow \text{moles en exceso de } Ce^{4+} = \text{moles } Fe^{2+} = 0,0448 \text{ M} \cdot 12,11 \times 10^{-3} \text{ L} = 5,42528 \times 10^{-4} \text{ moles}$

$\Rightarrow \text{moles de } Ce^{4+} \text{ que reaccionaron con el glicerol} = 4,185 \times 10^{-3} - 5,42528 \times 10^{-4} = 3,642472 \times 10^{-3} \text{ moles}$

En el punto equivalente:

8 moles de Ce^{4+} ---- 1 mol de $C_3H_8O_3$
 $3,642472 \times 10^{-3} \text{ moles} \text{ ---- } x$

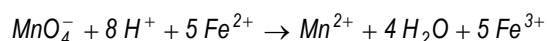
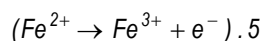
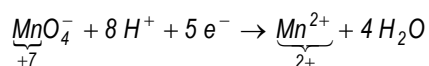
$\rightarrow x = 4,55309 \times 10^{-4} \text{ moles de } C_3H_8O_3$

$\rightarrow \text{masa de } C_3H_8O_3 = 4,55309 \times 10^{-4} \text{ moles} \cdot 92,093 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,193077 \times 10^{-2} \text{ g}$

$0,100 \text{ g} \text{ ---- } 100 \% \text{ de la muestra}$
 $4,193077 \times 10^{-2} \text{ g} \text{ ---- } x$

$\rightarrow x = 41,93 \%$

6.



equivalentes consumidos de $\text{KMnO}_4 = 0,1200 \text{ N} \cdot 15,00 \times 10^{-3} \text{ L} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ eq}$

$$\text{eq}_{\text{MnO}_4^-} = \text{eq}_{\text{Fe}^{2+}} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ eq}$$

$$\text{eq}_{\text{Fe}^{2+}} = \text{moles}_{\text{Fe}^{2+}} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

La disolución de 1 mol de Fe_3O_4 en ácido genera sólo 1 mol de Fe^{2+}

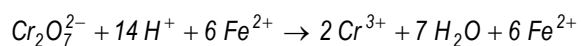
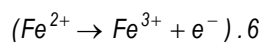
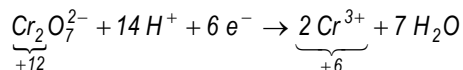
$\Rightarrow 1,8 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ hay en el meteorito.}$

$$\text{masa de } \text{Fe}_3\text{O}_4 = 1,8 \times 10^{-3} \text{ moles} \cdot 231,537 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,4167666 \text{ g}$$

$$\begin{array}{rcl} 0,500 \text{ g} & \text{----} & 100 \% \\ 0,4167666 \text{ g} & \text{----} & x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 83,3533 \%$$

7.



$$0,1462 \text{ g de Fe} \rightarrow 2,617867 \times 10^{-3} \text{ moles de Fe}$$

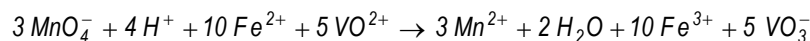
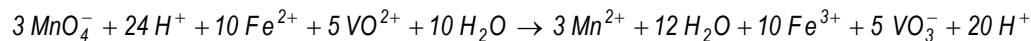
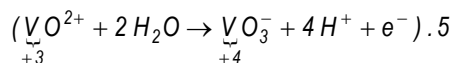
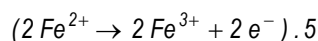
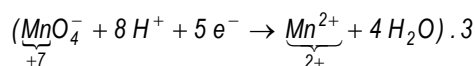
En el punto equivalente:

$$\begin{array}{rcl} 6 \text{ moles de } \text{Fe}^{2+} & \text{----} & 1 \text{ mol de } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \\ 2,617867 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{Fe}^{3+} & \text{----} & x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 4,363112 \times 10^{-4} \text{ moles de } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

$$M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{4,363112 \times 10^{-4} \text{ moles}}{30,62 \times 10^{-3} \text{ L}} = 1,424922 \times 10^{-2} \text{ M}$$

8.



En el punto equivalente:

$$\text{eq}_{\text{MnO}_4^-} = 0,09250 \text{ N} \cdot 27,10 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,50675 \times 10^{-3} \text{ eq}$$

$$\text{eq}_{\text{MnO}_4^-} = \text{moles}_{\text{MnO}_4^-} \cdot i$$

$$\Leftrightarrow \text{moles}_{\text{MnO}_4^-} = \frac{\text{eq}_{\text{MnO}_4^-}}{i} = \frac{2,50675 \times 10^{-3} \text{ eq}}{5 \text{ eq} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5,0135 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

De acuerdo a la ecuación redox anterior, se requieren 3 moles de permanganato de potasio para valorar el VO^{2+} y el Fe^{2+} .

De estos tres moles, sólo un mol es para oxidar el VO^{2+} .

Por lo tanto, para el VO^{2+} , se requiere un tercio de los $5,0135 \times 10^{-4}$ moles de KMnO_4 .

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ mol de } \text{MnO}_4^- & \text{----} & 5 \text{ moles de } \text{VO}^{2+} \\ 1,671167 \times 10^{-4} \text{ moles} & \text{----} & x \end{array}$$

$$\Rightarrow x = \text{moles } \text{VO}^{2+} = 8,355833 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ mol de } \text{V}_2\text{O}_5 & \text{----} & 2 \text{ moles de } \text{V}^{2+} & \text{----} & 2 \text{ moles de } \text{VO}^{2+} \\ x' & & & & 8,355833 \times 10^{-4} \text{ moles} \end{array}$$

$$x' = 4,177917 \times 10^{-4} \text{ moles de } \text{V}_2\text{O}_5$$

$$\rightarrow \text{masa de } \text{V}_2\text{O}_5 = 4,177917 \times 10^{-4} \text{ moles} \cdot 181,879 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,07598754 \text{ g}$$

$$\begin{array}{lcl} 0,9500 \text{ g} & \text{----} & 100 \% \text{ de la muestra} \\ 0,07598754 \text{ g} & \text{----} & x'' \end{array}$$

$$\rightarrow x'' \cong 8 \%$$

REPARTIDO N° 9: Espectrofotometría I

1.
 - a. Indique el valor de absorbancia correspondiente a un valor de $T = 45.0 \%$.
 - b. Si una disolución de concentración 0.0100 M tiene una $T = 45.0 \%$ a una longitud de onda dada, ¿cuál será el valor de transmitancia que corresponde a una disolución 0.0200 M de la misma sustancia?

Respuesta:

- a. $0,347$.
- b. $20,25 \%$.

2. Se toman 15 mg de un compuesto cuya masa molar es $384.63 \text{ g.mol}^{-1}$ para formar 5 mL de disolución. Posteriormente, se toma una alícuota de 1.00 mL de dicha disolución para diluirla en un matraz aforado de 10 mL hasta el enrase.
 - a. Halle la concentración de la muestra en el matraz de 5 mL .
 - b. Determine la concentración de la sustancia en el matraz de 10 mL .
 - c. La muestra de 10 mL se coloca en una celda de $b = 0.5000 \text{ cm}$ obteniéndose una absorbancia de 0.634 a 495 nm . Determine el valor de la absorptividad molar de la sustancia a dicha longitud de onda.

Respuesta:

- a. $7,80 \times 10^{-3} \text{ M}$.
- b. $7,80 \times 10^{-4} \text{ M}$.
- c. $1625,64 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

3. Una cantidad de compuesto cuya masa molar es $292.16 \text{ g.mol}^{-1}$ se disuelve en un matraz aforado de 5 mL . Se toma una alícuota de 1.00 mL de la disolución obtenida, diluyéndola hasta 10 mL . La absorbancia de esta última disolución medida en una celda de $b = 1.00 \text{ cm}$ a 340 nm es de 0.427 . La absorptividad molar del compuesto a esta longitud de onda es $\epsilon = 6130 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.
 - a. calcule la concentración de la disolución colocada en la celda.
 - b. ¿cuál es la concentración de la disolución preparada inicialmente en el matraz de 5 mL ?
 - c. ¿cuántos miligramos de compuesto fueron empleados para preparar la disolución de 5 mL ?

Respuesta:

- a. $6,97 \times 10^{-5} \text{ M}$.
- b. $6,97 \times 10^{-4} \text{ M}$.
- c. $1,02 \text{ mg}$.

4. Durante un experimento realizado para determinar la cantidad de tiamina (vitamina B_1) en un preparado farmacéutico, se leyó inadvertidamente en la escala de transmitancia en lugar de hacerlo en la escala de absorbancia del espectrofotómetro. La primera muestra da una lectura de $T_1 = 82.2 \%$ y la segunda $T_2 = 50.7 \%$ a la longitud de onda de máxima absorbancia. ¿Cuál es la relación de concentraciones entre las concentraciones de tiamina en ambas muestras?

Respuesta: $3,47$.

5. El amoníaco puede ser determinado espectrofotométricamente mediante su reacción con fenol en presencia de hipoclorito, dando lugar a una sustancia de color azul que tiene su absorción máxima a 625 nm . Una muestra de 4.37 mg de proteína se digiere químicamente para convertir en amoníaco todo el nitrógeno presente, y al final del tratamiento el volumen de la muestra es de 100.00 mL . Una alícuota de 10.00 mL de esta disolución se trata con 5.00 mL de fenol y 2 mL de hipoclorito de sodio, y la muestra se diluye a 50 mL , midiéndose su absorbancia a 625 nm en una celda de 1.00 cm de espesor después de 30 minutos. Se prepara también una disolución de referencia patrón con $1.00 \times 10^{-2} \text{ g}$ de cloruro de amonio disueltos en un litro de agua; una alícuota de 10 mL de esta disolución patrón se trata de la misma manera que la disolución problema. El blanco se prepara usando agua destilada en lugar del problema.
 $\text{PM}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53.50 \text{ g.mol}^{-1}$
 $\text{PA}(\text{N}) = 14.006 \text{ g.mol}^{-1}$

Muestra	$A_{625 \text{ nm}}$
blanco	0.140
referencia	0.308
problema	0.582

- a. Calcule la absorptividad molar del producto azul.
- b. Calcule el porcentaje en masa de nitrógeno en la proteína.

Respuesta:

- a. $4494 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.
- b. $15,76 \%$.

6. El ión cobre (I) forma un complejo coloreado con la neocupreína el cual presenta un máximo de absorbancia a 454 nm. Dicho complejo puede extraerse con alcohol isoamílico, el cual no es soluble en agua. Suponga que aplica el siguiente procedimiento: 1) una roca que contiene cobre se pulveriza y los metales se extraen con un ácido fuerte. La disolución ácida se neutraliza con una base, y la disolución resultante se lleva a 250 mL. 2) una alícuota de 10 mL de la misma se trata con 10 mL de agente reductor para pasar todo el cobre a ión cuproso, agregándose 10 mL de buffer para mantener el pH en un valor adecuado para la formación del complejo. 3) Se toman 15 mL de esta disolución, se agregan 10 mL de neocupreína y 20 mL de alcohol isoamílico. Luego de agitar fuertemente, las dos fases se separan y el complejo de cobre está en su totalidad en la fase orgánica. Se mide la absorbancia de la fase orgánica a 454 nm en una celda de 1.00 cm. El blanco preparado presenta una absorbancia de 0.056.
- Si la muestra de roca tiene un miligramo de cobre, ¿cuál es la concentración del mismo presente en la fase orgánica?
 - Si $\varepsilon = 7.90 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ para el complejo, ¿cuál será el valor de absorbancia medido?
 - Si se analiza una roca diferente y se obtiene una absorbancia no corregida de 0.874 ¿Cuántos miligramos de cobre hay en la roca?
- PA (Cu) = 63.546 g.mol⁻¹

Respuesta:

- $1.57 \times 10^{-5} \text{ M}$.
- 0.180.
- 6.58 mg.

7. El ión nitrito se emplea como conservador para el tocino y otros alimentos, generándose una controversia con relación a su potencial efecto carcinogénico. En una determinación espectrofotométrica de nitrito, se llevan a cabo una serie de reacciones que concluyen con la formación de un producto coloreado con absorbancia máxima a 520 nm. El procedimiento seguido para desarrollar color puede abreviarse de la siguiente manera:
- a 50.00 mL de la disolución problema que contiene nitrito, se le agrega 1.00 mL de disolución de ácido sulfamílico (reacción 1:1).
 - luego de 10 minutos, se agregan 2.00 mL de disolución de 1- aminonaftaleno (reacción 1:1) y 1.00 mL de disolución buffer.
 - 15 minutos más tarde, se lee la absorbancia a 520 nm en una celda de b = 5.00 cm.

Con esta técnica se analizan 3 soluciones:

Disolución	Volumen y características	A ₅₂₀
A	50 mL de extracto de alimento con cantidad despreciable de nitritos	0.153
B	50 mL de extracto de alimento del que se sospecha tiene nitrito	0.622
C	Idem que B, con el agregado de 10 µL de disolución de NaNO ₂ 7.50 x 10 ⁻³ M	0.967

- Calcule la absorptividad molar del producto coloreado.
 - ¿Cuántos microgramos de nitrito están presentes en los 50.0 mL del extracto de alimento B?
- PM (NO₂⁻) = 46.004 g.mol⁻¹

Respuesta:

- 49701.71 M⁻¹·cm⁻¹.
- 4.69 µg.

8. El análisis espectrofotométrico de fosfatos puede realizarse mediante el siguiente procedimiento:
- se coloca la toma de muestra en un matraz aforado de 5 mL y se agregan 0.500 mL de disolución de molibdato de sodio y ácido sulfúrico y 0.200 mL de disolución de sulfato de hidrazina, y se diluye casi hasta el enrase con agua destilada.
 - la disolución diluida se calienta 10 minutos a 100 °C, formándose un compuesto azul (ácido 1,2 molibdofosfórico).
 - se enfría el matraz, se enrasa con agua destilada y se mide la absorbancia de la disolución resultante a 830 nm empleando una celda de 1.00 cm.
- Al analizar 0.140 mL de disolución patrón de fosfato - KH₂PO₄ (PM 136.09 g.mol⁻¹) - preparada por disolución de 81.37 mg del mismo en 500.00 mL de agua, se obtiene una absorbancia de 0.829. Un blanco preparado en forma idéntica tiene absorbancia 0.017. Halle la absorptividad molar del producto coloreado.
 - 0.300 mL de disolución de ferritina (proteína almacenadora de hierro que contiene fosfato) obtenidos por digestión de 1.35 mg de proteína en 1.00 mL de solvente se analiza con este procedimiento, obteniéndose una absorbancia de 0.836. El blanco da una absorbancia de 0.038. Halle el porcentaje en masa de fosfato en la ferritina.
- PM (PO₄³⁻) = 94.972 g.mol⁻¹

Respuesta:

- 24251 M⁻¹·cm⁻¹.
- 1.16 %.

REPARTIDO N° 9: Espectrofotometría I - RESOLUCIÓN

1.

$$a) A = -\log T = -\log (0,45) = 0,346787$$

$$b) A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

$$A' = \varepsilon \cdot b \cdot c'$$

$$\frac{A}{c} = \varepsilon \cdot b = \frac{A'}{c'} \Leftrightarrow A' = \frac{A \cdot c'}{c} = \frac{0,346787 \cdot 0,0200 M}{0,0100 M} = 0,693575$$

$$T = 10^{-A} = 10^{-0,693575} = 0,2025$$

$$\rightarrow T = 20,25 \%$$

2.

$$a) M = \frac{15 \times 10^{-3} \text{ g}}{384,63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 5 \times 10^{-3} \text{ L}} = 7,799704 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$b) \text{ moles iniciales} = \text{moles finales}$$

$$M_i \cdot V_i = M_f \cdot V_f$$

$$M_f = \frac{M_i \cdot V_i}{V_f} = \frac{7,80 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot 1 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 7,80 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$c) A = \varepsilon \cdot b \cdot c \Leftrightarrow \varepsilon = \frac{A}{b \cdot c} = \frac{0,634}{0,5000 \text{ cm} \cdot 7,80 \times 10^{-4} \text{ M}} = 1625,64 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

3.

$$a) c = \frac{A}{\varepsilon \cdot b} = \frac{0,427}{1,000 \text{ cm} \cdot 6130 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}} = 6,965742 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$b) \text{ moles iniciales} = \text{moles finales}$$

$$M_i \cdot V_i = M_f \cdot V_f$$

$$M_i = \frac{M_f \cdot V_f}{V_i} = \frac{6,97 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot 10 \text{ mL}}{1,00 \text{ mL}} = 6,97 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$c) m = M \cdot V \cdot PM$$

$$m = 6,97 \times 10^{-4} \text{ M} \cdot 5 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 292,16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,018178 \times 10^{-3} \text{ g} \text{ (1,018178 mg)}$$

$$4. A = -\log T$$

$$A_1 = -\log (0,822) = 8,512818 \times 10^{-2}$$

$$A_2 = -\log (0,507) = 0,294992$$

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{c_2}{c_1} = \frac{0,294992}{0,08512818} = 3,465269$$

5.

$$a) \quad M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{1,00 \times 10^{-2} \text{ g}}{53,50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1 \text{ L}} = 1,869159 \times 10^{-4} \text{ M (disolución patrón)}$$

A partir de la misma, se lleva a cabo una dilución al $1/5$ para la reacción de color:

$$\rightarrow M_f = \frac{1,869159 \times 10^{-4} \text{ M} \cdot 10 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = 3,738318 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$A_{\text{corregida}} = A_{\text{referencia}} - A_{\text{blanco}} = \epsilon \cdot b \cdot c \Leftrightarrow \epsilon = \frac{A_{\text{neto}}}{b \cdot c} = \frac{0,308 - 0,140}{1,00 \text{ cm} \cdot 3,738318 \times 10^{-5} \text{ M}} = 4493,9997 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$b) \quad c_{\text{problema en 50 mL}} = \frac{A_{\text{problema corregida}}}{\epsilon \cdot b} = \frac{0,582 - 0,140}{1,00 \text{ cm} \cdot 4494 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}} = 9,835336 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$c_{\text{problema en 10 mL}} = \frac{9,835336 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot 50 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 4,917668 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{moles}_{\text{NH}_3} = 4,917668 \times 10^{-4} \text{ M} \cdot 0,100 \text{ L} = 4,917668 \times 10^{-5} \text{ moles}$$

1 mol de NH_3 contiene un mol de N, por lo tanto:

$$m_N = 4,917668 \times 10^{-5} \text{ moles} \cdot 14,006 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 6,887686 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$\begin{array}{rcl} 4,37 \times 10^{-3} \text{ g de proteína} & \text{----} & 100\% \\ 6,887686 \times 10^{-4} \text{ g} & \text{----} & x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 15,76 \%$$

6.

a) Procedimiento:

1 mg de Cu en 250 mL de disolución (1)

De (1), se toman 10 mL y se llevan a 30 mL – disolución (2) –

De (2), se toman 15 mL y el complejo se extrae totalmente en los 20 mL de fase orgánica.

$$\begin{array}{rcl} 250 \text{ mL} & \text{----} & 1 \text{ mg} \\ 10 \text{ mL} & \text{----} & x \end{array} \rightarrow x = 0,04 \text{ mg}$$

$$\begin{array}{rcl} 30 \text{ mL} & \text{----} & 0,04 \text{ mg} \\ 15 \text{ mL} & \text{----} & x' \end{array} \rightarrow x' = 0,02 \text{ mg}$$

Estos 0,02 mg de Cu se encuentran disueltos en los 20 mL de fase orgánica, por lo tanto:

$$M_{\text{Cu}} = \frac{2 \times 10^{-5} \text{ g}}{63,546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 20 \times 10^{-3} \text{ L}} = 1,573663 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$b) A_{\text{corregida}} = \epsilon \cdot b \cdot c = 7,90 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 1,573663 \times 10^{-5} \text{ M} = 0,124$$

$$\rightarrow A_{\text{medida}} = A_{\text{blanco}} + A_{\text{corregida}} = 0,056 + 0,124 = 0,180$$

$$c) A_{\text{corregida}} = A_{\text{medida}} - A_{\text{blanco}} = 0,874 - 0,056 = 0,818$$

$$c_{\text{en la fase orgánica}} = \frac{A}{\epsilon \cdot b} = \frac{0,818}{1,00 \text{ cm} \cdot 7,90 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}} = 1,035443 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$m_{\text{Cu en la fase orgánica}} = 1,035443 \times 10^{-4} \text{ M} \cdot 20 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 63,546 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,315965 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Esta masa de Cu disuelta en la fase orgánica provino de la extracción realizada a partir de los 15 mL de la disolución (2):

$$\begin{array}{l} 15 \text{ mL} \text{ ---- } 1,315965 \times 10^{-4} \text{ g} \\ 30 \text{ mL} \text{ ---- } x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 2,631930 \times 10^{-4} \text{ g}$$

Esta masa de Cu provino de la alícuota de 10 mL de la disolución (1):

$$\begin{array}{l} 10 \text{ mL} \text{ ---- } 2,631930 \times 10^{-4} \text{ g} \\ 250 \text{ mL} \text{ ---- } x' \end{array}$$

$$\rightarrow x' = 6,579825 \times 10^{-3} \text{ g} \quad (6,58 \text{ mg})$$

7. La disolución A puede considerarse como la disolución blanco a los efectos de corregir los valores de absorbancia medidos:

$$a) \text{ Disolución B: } A_{\text{B corregida}} = 0,622 - 0,153 = 0,469$$

$$\text{Disolución C: } A_{\text{C corregida}} = 0,967 - 0,153 = 0,814$$

Las absorbancias son aditivas, por lo tanto:

$$A_{\text{C}} = A_{\text{B}} + A_{\text{NaNO}_2 \text{ patrón}}$$

$$0,814 = 0,469 + \epsilon \cdot b \cdot c_{\text{NaNO}_2 \text{ patrón}}$$

$$0,814 = 0,469 + \epsilon \cdot b \cdot \frac{\text{moles}_{\text{NaNO}_2 \text{ patrón}}}{V_{\text{final}}}$$

$$\epsilon = \frac{0,345 \cdot V_{\text{final}}}{b \cdot \text{moles}_{\text{NaNO}_2 \text{ patrón}}}$$

$$\epsilon = \frac{0,345 \cdot (50+1+2+1+0,01) \times 10^{-3} \text{ L}}{5 \text{ cm} \cdot 7,5 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot 10 \times 10^{-6} \text{ L}} = 49689,2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$b) \text{ moles}_{\text{NO}_2^- \text{ en B}} = \frac{0,469 \cdot 54 \times 10^{-3} \text{ L}}{49689,2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 5 \text{ cm}} = 1,019376 \times 10^{-7} \text{ moles}$$

$$m_{\text{NO}_2^- \text{ en B}} = 1,019376 \times 10^{-7} \text{ moles} \cdot 46,004 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,689537 \times 10^{-6} \text{ g} \text{ (4,69 } \mu\text{g)}$$

8.

$$\text{a) } M_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = \frac{81,37 \times 10^{-3} \text{ g}}{136,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,500 \text{ L}} = 1,195836 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$M_{\text{f}_{\text{KH}_2\text{PO}_4}} = \frac{M_i \cdot V_i}{V_f} = \frac{1,195836 \times 10^{-3} \cdot 0,140 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} = 3,348314 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$A_{\text{ corregida}} = A_{\text{ medida}} - A_{\text{ blanco}} = 0,829 - 0,017 = 0,812$$

$$\rightarrow \epsilon = \frac{A_{\text{ corregida}}}{b \cdot c} = \frac{0,812}{1,00 \text{ cm} \cdot 3,348314 \times 10^{-5} \text{ M}} = 24251 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{b) } A_{\text{ corregida}} = A_{\text{ medida}} - A_{\text{ blanco}} = 0,836 - 0,038 = 0,798$$

$$c_{\text{PO}_4^{3-} \text{ en ferritina en 5 mL}} = \frac{A}{\epsilon \cdot b} = \frac{0,798}{1,00 \text{ cm} \cdot 24251 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}} = 3,290584 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$m_{\text{PO}_4^{3-} \text{ en ferritina}} = 3,290584 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot 5 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 94,972 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,562567 \times 10^{-5} \text{ g}$$

$$\begin{array}{lcl} 1,35 \text{ mg de ferritina} & \text{----} & 100\% \\ 0,01562567 \text{ mg de PO}_4^{3-} & \text{----} & x \end{array}$$

$$\rightarrow x = 1,16 \% \text{ en masa de fosfato en ferritina}$$

REPARTIDO N° 10: Espectrofotometría II

1. Una toma de 25.00 mL de muestra problema que contiene hierro es analizada tratándola con ácido nítrico y haciéndola reaccionar con un exceso de cianuro de potasio para formar un complejo rojo. La disolución se diluye a 100.00 mL y una alícuota de la misma es colocada en una celda de camino óptico variable. Una muestra de referencia de 10.00 mL cuya $[\text{Fe}^{3+}] = 6.80 \times 10^{-4} \text{ M}$ se trata de la misma forma diluyéndose a 50.00 mL y colocándose una alícuota de la misma en una celda de 1.00 cm. La disolución problema da la misma absorbancia que la disolución de referencia cuando se coloca en una celda de 2.48 cm. ¿Cuál es la concentración de hierro en la muestra problema?

Respuesta: $2,19 \times 10^{-4} \text{ M}$.

2. La absorbancia de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) y nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) son aditivas sobre el espectro visible. Se decide analizar una disolución que contiene ambos compuestos. Para ello se escoge dos longitudes de onda: 400 y 505 nm y se emplea una celda de 1 cm para el ensayo. Los resultados son los siguientes:

$$A_{400} = 1.167$$

$$A_{505} = 0.674$$

	Co^{2+}	Cr^{3+}
ϵ_{400}	0.530	15.2
ϵ_{505}	5.07	5.60

Calcule las concentraciones de cromo y cobalto en la mezcla problema.

Respuesta: $[\text{Cr}^{3+}] = 7,50 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{Co}^{2+}] = 5,01 \times 10^{-2} \text{ M}$.

3. Se desea analizar una muestra que contiene los analitos A y B. En el laboratorio se dispone de disoluciones patrón de ambos analitos de concentraciones exactamente conocidas. Luego de un proceso de preparación para el análisis en que la muestra es diluida al décimo, 1 mL de la misma se mide a 425 nm y a 580 nm en una cubeta de 1.00 cm de camino óptico, obteniéndose los datos de la tabla I. Los estándares de laboratorio se someten al mismo procedimiento. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla II. Determine la concentración de A y B en la muestra.

TABLA I (MUESTRA)	
Longitud de onda	Absorbancia
425 nm	0.095
580 nm	0.301

TABLA II (DISOLUCIONES PATRÓN)			
Analito	Molaridad (M)	Longitud de onda	Absorbancia
A	0.0992	425 nm	0.545
		580 nm	0.125
B	0.1023	425 nm	0.227
		580 nm	0.823

Respuesta: $[A] = 2,33 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[B] = 3,71 \times 10^{-1} \text{ M}$.

4. La transferrina (PM 81000 g.mol⁻¹) y la desferrioxamina B (PM 650 g.mol⁻¹) son compuestos incoloros capaces de unirse al Fe^{3+} formando complejos coloreados en relación 1:2 y 1:1 con longitudes de onda máximas de absorción a 470 nm y 428 nm respectivamente. La absorptividad molar de estos dos compuestos formando complejos con hierro viene dada a dos longitudes de onda diferentes:

λ (nm)	$\epsilon [\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$	
	transferrina-2 Fe(III)	desferrioxamina-Fe(III)
428	3540	2730
470	4170	2290

- a. Una disolución de transferrina presenta absorbancia de 0.463 a 470 nm en una celda de 1.00 cm. Calcule la concentración de transferrina en mg.mL⁻¹ y la de hierro en µg.mL⁻¹.
- b. Poco tiempo después de agregar desferrioxamina (la cual diluye la muestra) la absorbancia a 470 nm es de 0.424 y a 428 nm es de 0.401. Calcule el porcentaje de hierro que se halla complejoado con transferrina y desferrioxamina.

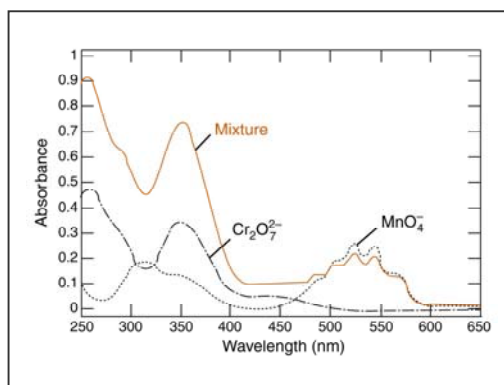
$$PA(\text{Fe}) = 55.847 \text{ g.mol}^{-1}$$

Respuesta:

a. $8,99 \text{ mg.mL}^{-1}$; $12,40 \text{ µg.mL}^{-1}$.

b. 73,65 % complejoado con transferrina ; 26,35 % complejoado con desferrioxamina.

5. Los espectros mostrados en la figura corresponden a disoluciones de MnO_4^- 1.00×10^{-4} M, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 1.00×10^{-4} M y una mezcla de ambos de composición desconocida.

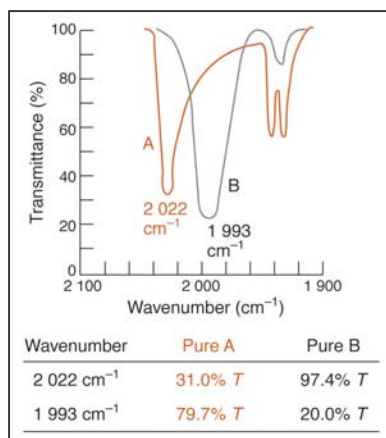


En la tabla se muestran las absorbancias obtenidas a diferentes longitudes de onda, halle la concentración de cada especie en la mezcla.

λ (nm)	MnO_4^- patrón	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ patrón	Mezcla
266	0.042	0.410	0.766
288	0.082	0.283	0.571
320	0.168	0.158	0.422
350	0.125	0.318	0.672
360	0.056	0.181	0.366

Respuesta: $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1,78 \times 10^{-4}$ M ; $[\text{MnO}_4^-] = 8,14 \times 10^{-5}$ M.

6. Los espectros infrarrojos (IR) suelen registrarse en términos de porcentaje de transmitancia de forma que tanto las bandas débiles como las fuertes caigan dentro de escala. En la siguiente figura se muestra el espectro IR de los compuestos A y B en una región próxima a los 2000 cm^{-1} .



Note que la absorción corresponde a un pico hacia abajo en este caso. Los espectros fueron tomados usando celdas de 0.00500 cm de espesor y una disolución 0.0100 M de cada compuesto. Una mezcla de A y B de composición desconocida produce una transmitancia de 34 % a 2022 cm^{-1} y de 38.3 % a 1993 cm^{-1} empleando la misma celda. Encuentre las concentraciones de A y B.

	λ (cm^{-1})	
	2022	1993
A pura	31.0 % T	79.7 % T
B pura	97.4 % T	20.0 % T

Respuesta: $[A] = 9,11 \times 10^{-3}$ M ; $[B] = 4,67 \times 10^{-3}$ M.

REPARTIDO N° 10: Espectrofotometría II - RESOLUCIÓN

1. La disolución de hierro (III) de referencia se diluye al $1/5$:

$$M_f = \frac{M_i \cdot V_i}{V_f} = \frac{6,80 \times 10^{-4} M \cdot 10 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = 1,36 \times 10^{-4} M$$

$$A_{\text{muestra problema en 100 mL}} = A_{\text{muestra de referencia en 50 mL}} \Leftrightarrow \epsilon \cdot 2,48 \text{ cm} \cdot c_{\text{Fe problema en 100 mL}} = \epsilon \cdot 1,00 \text{ cm} \cdot 1,36 \times 10^{-4} M$$

$$c_{\text{Fe problema en 100 mL}} = \frac{1,00 \text{ cm} \cdot 1,36 \times 10^{-4} M}{2,48 \text{ cm}} = 5,483871 \times 10^{-5} M$$

$$c_{\text{Fe problema en la muestra original (25 mL)}} = \frac{5,483871 \times 10^{-5} M \cdot 100 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 2,193548 \times 10^{-4} M$$

$$2. \begin{cases} A_{\text{mezcla } 400 \text{ nm}} = A_{\text{Co}^{2+} 400 \text{ nm}} + A_{\text{Cr}^{3+} 400 \text{ nm}} \\ A_{\text{mezcla } 505 \text{ nm}} = A_{\text{Co}^{2+} 505 \text{ nm}} + A_{\text{Cr}^{3+} 505 \text{ nm}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} A_{\text{mezcla } 400 \text{ nm}} = \epsilon_{\text{Co}^{2+} 400 \text{ nm}} \cdot 1 \cdot c_{\text{Co}^{2+}} + \epsilon_{\text{Cr}^{3+} 400 \text{ nm}} \cdot 1 \cdot c_{\text{Cr}^{3+}} \\ A_{\text{mezcla } 505 \text{ nm}} = \epsilon_{\text{Co}^{2+} 505 \text{ nm}} \cdot 1 \cdot c_{\text{Co}^{2+}} + \epsilon_{\text{Cr}^{3+} 505 \text{ nm}} \cdot 1 \cdot c_{\text{Cr}^{3+}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} 1,167 = 0,530 \cdot 1 \cdot c_{\text{Co}^{2+}} + 15,2 \cdot 1 \cdot c_{\text{Cr}^{3+}} \Leftrightarrow c_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{1,167 - 0,530 \cdot c_{\text{Co}^{2+}}}{15,2} \\ 0,674 = 5,07 \cdot 1 \cdot c_{\text{Co}^{2+}} + 5,60 \cdot 1 \cdot c_{\text{Cr}^{3+}} \end{cases}$$

$$\rightarrow 0,674 = 5,07 \cdot c_{\text{Co}^{2+}} + 5,60 \cdot \left(\frac{1,167 - 0,530 \cdot c_{\text{Co}^{2+}}}{15,2} \right)$$

$$\Leftrightarrow 0,674 = 5,07 \cdot c_{\text{Co}^{2+}} + 0,4299474 - 0,1952632 \cdot c_{\text{Co}^{2+}} \Leftrightarrow 0,674 = 4,874737 \cdot c_{\text{Co}^{2+}} + 0,4299474$$

$$\begin{cases} c_{\text{Co}^{2+}} = 5,01 \times 10^{-2} M \\ c_{\text{Cr}^{3+}} = 7,50 \times 10^{-2} M \end{cases}$$

3. En primer lugar, a partir de los datos de la Tabla II, se deben calcular los valores de las absorptividades molares de A y de B a 425 y 580 nm:

$$\epsilon_{425 \text{ nm A}} = \frac{A_{425 \text{ nm A}}}{b \cdot c_A} = \frac{0,545}{1,00 \text{ cm} \cdot 0,0992 M} = 5,493952 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{425 \text{ nm B}} = \frac{A_{425 \text{ nm B}}}{b \cdot c_B} = \frac{0,227}{1,00 \text{ cm} \cdot 0,1023 M} = 2,218964 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\varepsilon_{580 \text{ nm}_A} = \frac{A_{580 \text{ nm}_A}}{b \cdot c_A} = \frac{0,125}{1,00 \text{ cm} \cdot 0,0992 \text{ M}} = 1,260081 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\varepsilon_{580 \text{ nm}_B} = \frac{A_{580 \text{ nm}_B}}{b \cdot c_B} = \frac{0,823}{1,00 \text{ cm} \cdot 0,1023 \text{ M}} = 8,044966 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{cases} A_{\text{mezcla } 425 \text{ nm}} = A_{425 \text{ nm}_A} + A_{425 \text{ nm}_B} \\ A_{\text{mezcla } 580 \text{ nm}} = A_{580 \text{ nm}_A} + A_{580 \text{ nm}_B} \end{cases}$$

$$\begin{cases} A_{\text{mezcla } 425 \text{ nm}} = \varepsilon_{425 \text{ nm}_A} \cdot 1 \cdot c_A + \varepsilon_{425 \text{ nm}_B} \cdot 1 \cdot c_B \\ A_{\text{mezcla } 580 \text{ nm}} = \varepsilon_{580 \text{ nm}_A} \cdot 1 \cdot c_A + \varepsilon_{580 \text{ nm}_B} \cdot 1 \cdot c_B \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0,095 = 5,493952 \cdot 1 \cdot c_A + 2,218964 \cdot 1 \cdot c_B \Leftrightarrow c_B = \frac{0,095 - 5,493952 \cdot c_A}{2,218964} \\ 0,301 = 1,260081 \cdot 1 \cdot c_A + 8,044966 \cdot 1 \cdot c_B \end{cases}$$

$$\rightarrow 0,301 = 1,260081 \cdot c_A + 8,044966 \cdot \left(\frac{0,095 - 5,493952 \cdot c_A}{2,218964} \right)$$

$$\Leftrightarrow 0,301 = 1,260081 \cdot c_A + 0,3444273 - 19,918600 \cdot c_A$$

$$\begin{cases} c_A = 2,327478 \times 10^{-3} \text{ M} \\ c_B = 3,705015 \times 10^{-2} \text{ M} \end{cases}$$

Estas concentraciones de A y de B están diluidas al décimo, por lo tanto, en la muestra original:

$$\begin{cases} c_A = 2,327478 \times 10^{-2} \text{ M} \\ c_B = 3,705015 \times 10^{-1} \text{ M} \end{cases}$$

4.

$$\text{a) } c_{\text{complejo}} = \frac{A_{\text{complejo}}}{\varepsilon \cdot b} = \frac{0,463}{4170 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1,00 \text{ cm}} = 1,110312 \times 10^{-4} \text{ M}$$

1 mol de complejo contiene 1 mol de transferrina, por lo tanto:

1,110312 x 10⁻⁴ moles de transferrina por L de disolución

$$\rightarrow \underbrace{1,110312 \times 10^{-4} \text{ moles} \cdot 81000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}_{8,993525 \text{ g}} \text{ de transferrina por L de disolución } (8,993525 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1})$$

1 mol de complejo contiene 2 moles de hierro, por lo tanto:

2.(1,110312 x 10⁻⁴) moles de hierro por L de disolución

$$\rightarrow \underbrace{2 \cdot (1,110312 \times 10^{-4} \text{ moles}) \cdot 55,847 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}_{1,240152 \times 10^{-2} \text{ g}} \text{ de hierro por L de disolución } (12,40152 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$$

$$b) \begin{cases} A_{\text{mezcla } 470 \text{ nm}} = A_{470 \text{ nm}_{\text{transferrina}}} + A_{470 \text{ nm}_{\text{desferrioxa min a}}} \\ A_{\text{mezcla } 428 \text{ nm}} = A_{428 \text{ nm}_{\text{transferrina}}} + A_{428 \text{ nm}_{\text{desferrioxa min a}}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} A_{\text{mezcla } 470 \text{ nm}} = \epsilon_{470 \text{ nm}_{\text{transferrina}}} \cdot 1 \cdot c_{\text{transferrina}} + \epsilon_{470 \text{ nm}_{\text{desferrioxa min a}}} \cdot 1 \cdot c_{\text{desferrioxa min a}} \\ A_{\text{mezcla } 428 \text{ nm}} = \epsilon_{428 \text{ nm}_{\text{transferrina}}} \cdot 1 \cdot c_{\text{transferrina}} + \epsilon_{428 \text{ nm}_{\text{desferrioxa min a}}} \cdot 1 \cdot c_{\text{desferrioxa min a}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0,424 = 4170 \cdot 1 \cdot c_{\text{transferrina}} + 2290 \cdot 1 \cdot c_{\text{desferrioxa min a}} \Leftrightarrow c_{\text{desferrioxa min a}} = \frac{0,424 - 4170 \cdot c_{\text{transferrina}}}{2290} \\ 0,401 = 3540 \cdot 1 \cdot c_{\text{transferrina}} + 2730 \cdot 1 \cdot c_{\text{desferrioxa min a}} \end{cases}$$

$$\rightarrow 0,401 = 3540 \cdot 1 \cdot c_{\text{transferrina}} + 2730 \cdot \left(\frac{0,424 - 4170 \cdot c_{\text{transferrina}}}{2290} \right)$$

$$\Leftrightarrow 0,401 = 3540 \cdot c_{\text{transferrina}} + 0,5054672 - 4971,22 \cdot c_{\text{transferrina}}$$

$$\begin{cases} c_{\text{transferrina}} = 7,299171 \times 10^{-5} \text{ M} \\ c_{\text{desferrioxa min a}} = 5,223780 \times 10^{-5} \text{ M} \end{cases}$$

1 mol de complejo transferrina - hierro contiene 2 moles de hierro, por lo tanto:

$\rightarrow 2 \cdot (7,299171 \times 10^{-5})$ moles de hierro por L de disolución

1 mol de complejo desferrioxamina - hierro contiene 1 mol de hierro, por lo tanto:

$\rightarrow 5,223780 \times 10^{-5}$ moles de hierro por L de disolución

$$\begin{aligned} \text{moles de hierro totales en 1 L de disolución} &= 2 \cdot (7,299171 \times 10^{-5}) \text{ moles} + 5,223780 \times 10^{-5} \text{ moles} \\ &= 1,982212 \times 10^{-4} \text{ moles totales} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{l} 1,982212 \times 10^{-4} \text{ moles} \text{ ---- } 100 \% \\ 5,223780 \times 10^{-5} \text{ moles} \text{ ---- } x \end{array}$$

$x = 26,35 \%$ de hierro complejoado con desferrioxamina

$$\begin{array}{l} 1,982212 \times 10^{-4} \text{ moles} \text{ ---- } 100 \% \\ 1,459834 \times 10^{-4} \text{ moles} \text{ ---- } x' \end{array}$$

$x' = 73,65 \%$ de hierro complejoado con transferrina

5. Los espectros de la figura presentan una superposición importante. Este hecho modifica el análisis que debe llevarse a cabo para calcular la concentración de ambos iones en la mezcla.

$$\text{A cualquier longitud de onda: } A_{\text{mezcla}} = \epsilon_{\text{MnO}_4^-} \cdot b \cdot c_{\text{MnO}_4^-} + \epsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot b \cdot c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \quad (1)$$

En este caso particular, se debe partir de dos disoluciones patrón de ambos iones:

$$A_{\text{MnO}_4^- \text{ patrón}} = \epsilon_{\text{MnO}_4^-} \cdot b \cdot 1,00 \times 10^{-4} \Leftrightarrow b \cdot \epsilon_{\text{MnO}_4^-} = \frac{A_{\text{MnO}_4^- \text{ patrón}}}{1,00 \times 10^{-4}}$$

$$A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ patrón}} = \epsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot b \cdot 1,00 \times 10^{-4} \Leftrightarrow b \cdot \epsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ patrón}}}{1,00 \times 10^{-4}}$$

Sustituyo en (1):

$$A_{\text{mezcla}} = \frac{A_{\text{MnO}_4^- \text{ patrón}}}{1,00 \times 10^{-4}} \cdot c_{\text{MnO}_4^-} + \frac{A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ patrón}}}{1,00 \times 10^{-4}} \cdot c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$$

Divido entre $A_{\text{MnO}_4^- \text{ patrón}}$:

$$\frac{A_{\text{mezcla}}}{A_{\text{MnO}_4^- \text{ patrón}}} = \underbrace{\frac{c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{1,00 \times 10^{-4}} \cdot \frac{A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ patrón}}}{A_{\text{MnO}_4^- \text{ patrón}}}}_m + \underbrace{\frac{c_{\text{MnO}_4^-}}{1,00 \times 10^{-4}}}_b \quad (y = mx + b)$$

Se debe medir a diferentes longitudes de onda los valores de absorbancia de la ecuación anterior. A partir de la pendiente (m), se obtiene la concentración de dicromato en la mezcla desconocida. A partir de la ordenada en el origen (b), se obtiene la concentración de permanganato.

λ (nm)	$A_{\text{MnO}_4^- \text{ patrón}}$	$A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ patrón}}$	A_{mezcla}
266	0.042	0.410	0.766
288	0.082	0.283	0.571
320	0.168	0.158	0.422
350	0.125	0.318	0.672
360	0.056	0.181	0.366

$y_i = \frac{A_{\text{mezcla}}}{A_{\text{MnO}_4^- \text{ patrón}}}$	$x_i = \frac{A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ patrón}}}{A_{\text{MnO}_4^- \text{ patrón}}}$	x_i^2	$x_i y_i$
18,2381	9,7619	95,2947	178,0385
6,9634	3,4512	11,9108	24,0321
2,5119	0,9405	0,8845	2,3624
5,3760	2,5440	6,4719	13,6765
6,5357	3,2321	10,4465	21,1240
Σ	39,6251	19,9297	239,2335

A partir del método de los mínimos cuadrados, se obtiene:

$$D = \Sigma(x_i^2) \cdot n - [\Sigma(x_i)]^2$$

$$m = \frac{\left(\Sigma x_i y_i\right) \cdot n - \left(\Sigma x_i \Sigma y_i\right)}{D} = 1,783861$$

$$\Rightarrow 1,783861 = \frac{c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{1,00 \times 10^{-4}} \Leftrightarrow c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 1,783861 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$b = \frac{\left[\left(\sum_i x_i^2 \right) \cdot \left(\sum_i y_i \right) - \left(\sum_i x_i y_i \right) \cdot \left(\sum_i x_i \right) \right]}{D} = 0,814655$$

$$\Rightarrow 0,814655 = \frac{c_{\text{MnO}_4^-}}{1,00 \times 10^{-4}} \Leftrightarrow c_{\text{MnO}_4^-} = 8,14655 \times 10^{-5} \text{ M}$$

6. En este último caso, los espectros de estas dos sustancias están bien resueltos por lo que el análisis de sus concentraciones en la mezcla es el habitual:

	Número de onda (cm ⁻¹)		A = - log T	
	2022	1993	A ₂₀₂₂	A ₁₉₉₃
A pura	31.0 % T	79.7 % T	0,509	0,099
B pura	97.4 % T	20.0 % T	0,011	0,699
Mezcla	34.0 % T	38.3 % T	0,469	0,417

$$\varepsilon_{2022 \text{ cm}^{-1} \text{ A}} = \frac{A_{2022 \text{ cm}^{-1} \text{ A}}}{b \cdot c_A} = \frac{0,509}{0,00500 \text{ cm} \cdot 0,0100 \text{ M}} = 10180 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\varepsilon_{1993 \text{ cm}^{-1} \text{ A}} = \frac{A_{1993 \text{ cm}^{-1} \text{ A}}}{b \cdot c_A} = \frac{0,099}{0,00500 \text{ cm} \cdot 0,0100 \text{ M}} = 1980 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\varepsilon_{2022 \text{ cm}^{-1} \text{ B}} = \frac{A_{2022 \text{ cm}^{-1} \text{ B}}}{b \cdot c_B} = \frac{0,011}{0,00500 \text{ cm} \cdot 0,0100 \text{ M}} = 220 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\varepsilon_{1993 \text{ cm}^{-1} \text{ B}} = \frac{A_{1993 \text{ cm}^{-1} \text{ B}}}{b \cdot c_B} = \frac{0,699}{0,00500 \text{ cm} \cdot 0,0100 \text{ M}} = 13980 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{cases} A_{\text{mezcla } 2022 \text{ cm}^{-1}} = A_{2022 \text{ cm}^{-1} \text{ A}} + A_{2022 \text{ cm}^{-1} \text{ B}} \\ A_{\text{mezcla } 1993 \text{ cm}^{-1}} = A_{1993 \text{ cm}^{-1} \text{ A}} + A_{1993 \text{ cm}^{-1} \text{ B}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} A_{\text{mezcla } 2022 \text{ cm}^{-1}} = \varepsilon_{2022 \text{ cm}^{-1} \text{ A}} \cdot 0,00500 \cdot c_A + \varepsilon_{2022 \text{ cm}^{-1} \text{ B}} \cdot 0,00500 \cdot c_B \\ A_{\text{mezcla } 1993 \text{ cm}^{-1}} = \varepsilon_{1993 \text{ cm}^{-1} \text{ A}} \cdot 0,00500 \cdot c_A + \varepsilon_{1993 \text{ cm}^{-1} \text{ B}} \cdot 0,00500 \cdot c_B \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0,469 = 10180 \cdot 0,00500 \cdot c_A + 220 \cdot 0,00500 \cdot c_B \Leftrightarrow c_B = \frac{0,469 - 50,9 \cdot c_A}{1,1} \\ 0,417 = 1980 \cdot 0,00500 \cdot c_A + 13980 \cdot 0,00500 \cdot c_B \end{cases}$$

$$\rightarrow 0,417 = 9,9 \cdot c_A + 69,9 \cdot \left(\frac{0,469 - 50,9 \cdot c_A}{1,1} \right)$$

$$\Leftrightarrow 0,417 = 9,9 \cdot c_A + 29,802818 - 3234,463636 \cdot c_A$$

$$\begin{cases} c_A = 9,113115 \times 10^{-3} \text{ M} \\ c_B = 4,674969 \times 10^{-3} \text{ M} \end{cases}$$

Fin